ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN GROSSLICHTERFELDE, G. BREDIG IN KARLSRUHE I. B.,
E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN DAHLEM,
A. HANTZSCH IN LEIPZIG, M. LE BLANC IN LEIPZIG, H. LE CHATELIER IN PARIS,
O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON,
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE,
R. SCHIFF IN PISA, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN RIGA, R. WEGSCHEIDER IN WIEN

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

XCIII. BAND. 4. HEFT

MIT 12 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1919

Ausgegeben am 20. Mai 1919.

Preis des Bandes (6 Hefte) M. 24.—.

Inhalt.

Seite

Ernst Cohen und *A. L. Th. Moesveld*, Piezochemische Studien. XV. Experimentelle Prüfung des Braunschen Gesetzes. (Mit 8 Figuren im Text.) 385

D. Vorländer, Flüssige Kristalle und anisotrope Flüssigkeiten 516

D. Vorländer und *Ilse Ernst*, Über rhythmisches Erstarren. (Mit 4 Figuren im Text.) 521

Bücherschau.

Die Änderungen der Lichtabsorption bei der Salzbildung organischer Säuren von Dr. J. Lifschitz 527

Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie von Dr. H. F. Boeke 527

Zur Beachtung!

Wegen der außergewöhnlichen Steigerung der Gehälter und Löhne sowie aller übrigen Geschäftsunkosten sah ich mich zu meinem Bedauern genötigt,

ab 1. April 1919 bis auf Widerruf

20% Teuerungszuschlag

zu berechnen.

Hochachtungsvoll

Leipzig **Wilhelm Engelmann**

Piezochemische Studien. XV.

Experimentelle Prüfung des Braunschen Gesetzes.

Von

Ernst Cohen und A. L. Th. Moesveld.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 7. 18.)

Einleitung.

1. Bereits vor mehr als dreissig Jahren (1886) wurde von F. Braun eine Gleichung aufgestellt, die den Einfluss äusseren (gleichförmigen) Druckes auf das Lösungsgleichgewicht beschreibt.

Dieselbe wird heute meist in der Form:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial \pi}\right)_T : \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_\pi = -T\frac{\Delta V}{Q}$$ [1]

geschrieben. Hierin ist $\left(\frac{\partial x}{\partial \pi}\right)_T$ der Druckkoeffizient der Löslichkeit des untersuchten gelösten Stoffes bei konstanter Temperatur, $\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_\pi$ der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit bei konstantem Drucke, T die (absolute) Versuchstemperatur, ΔV die fiktive Volumänderung, die den Lösungsakt einer bestimmten Gewichtsmenge des gelösten Stoffes in einer unendlich grossen Menge des Lösungsmittels (bei der Temperatur T) begleitet, während Q die diesem Vorgange entsprechende Wärmetönung (fiktive Lösungswärme mit dem entgegengesetzten Vorzeichen) darstellt.

Diese Gleichung ist, im Zusammenhang mit ihrer Ableitung aus den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik, unbeschränkt gültig, so dass weder eine etwa vorhandene elektrolytische Dissoziation des gelösten Stoffes noch Assoziation des Lösungsmittels zu Abweichungen führen können. Während einige Versuche vorliegen, welche qualitative Prüfung dieses Gesetzes bezweckten, sind, wie Sackur[2]) u. a. ausführt, quanti-

[1]) Über die Geschichte dieser Gleichung vgl. Piezochemische Studien VII, Zeitschr. f. physik. Chemie 75, 257 (1910).

[2]) Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik, Berlin 1912, S. 188. Vgl. auch Piezochemische Studien VII, Zeitschr. f. physik. Chemie 75, 257 (1910), speziell § 14.

tative Versuche nach dieser Richtung bisher noch nicht von Erfolg begleitet gewesen, weil alle hierzu notwendigen Messungen, falls sie genau ausgeführt werden sollen, mit ausserordentlichen Schwierigkeiten verbunden sind. Auf Grund der im van 't Hoff-Laboratorium in den letzten Jahren gewonnenen Erfahrungen auf dem Gebiete der piezochemischen Experimentaltechnik glaubten wir, die quantitative Prüfung des Braunschen Gesetzes durchführen zu können. Die nachstehenden Zeilen enthalten eine Beschreibung der diesbezüglichen Untersuchungen.

Wahl des zu untersuchenden Systems und Darstellung der reinen Komponenten.

2. Da es sich hier um die Prüfung einer Gleichung handelt, die ganz allgemein gilt, sind wir tatsächlich völlig frei in der Wahl des zu untersuchenden Systems. Demnach empfiehlt es sich, dasselbe derart zu wählen, dass die an sich bereits schwierige Prüfung nicht in unnötiger Weise erschwert wird. Es ist demnach den ziemlich weit auseinander gehenden Anforderungen Rechnung zu tragen, die die möglichst genaue Bestimmung des Temperatur- und Druckkoeffizienten der Löslichkeit, sowie die der fiktiven Volumänderung und der fiktiven Lösungswärme jede für sich stellt.

So waren, wie sich später zeigen wird, Analysen von Lösungen auszuführen, die bei Zimmertemperatur ungesättigt, bzw. übersättigt waren. Ein genaues, einfaches und, wenn möglich, schnelles Verfahren, welches nur wenige Manipulationen mit der zu untersuchenden Lösung erfordert, bietet grosse Vorteile. Zu den einfachsten Methoden zur Ermittlung der Zusammensetzung von Lösungen gehören gewiss die, bei welchen das Verdampfen des Lösungsmittels genügt.

Ferner waren Stoffe, die schwierig darzustellen oder zu reinigen sind, sowie solche, die in dem studierten Temperatur-(Druck-)intervall sich leicht zersetzen oder Polymorphie aufweisen, nur dann zu wählen, falls Objekte, welche diese weniger erwünschten Eigenschaften nicht besitzen, aus anderen Gründen ausser Betracht bleiben mussten.

3. Wir wollen nunmehr kurz die Bedingungen aufzählen, welchen Genüge geleistet werden muss, falls es sich um eine genaue Bestimmung der vier Faktoren der Braunschen Gleichung handelt. Fehler in der Bestimmung der Konzentration der bei verschiedenen Temperaturen gesättigten Lösungen üben einen um so grösseren Einfluss auf den Wert des Temperaturkoeffizienten, je kleiner derselbe ist. Dement-

sprechend war von Stackelbergs[1]) Wahl keine glückliche, der die Prüfung u. a. mit Chlornatrium und Wasser durchzuführen versuchte, auf Grund der Überlegung, dass hier etwaige Temperaturschwankungen den gesuchten Druckeinfluss weniger zu trüben imstande sind.

Es ist im Gegenteil vorteilhaft, die Untersuchung auszuführen mit einem Stoff, der einen grossen Temperaturkoeffizienten besitzt; es hält nicht schwer einen solchen zu finden.

4. Dieselbe Überlegung gilt für den Druckkoeffizienten. Hier ist indes noch der Tatsache Rechnung zu tragen, dass der Differentialquotient der Konzentration nach dem Drucke bei 1 Atm. zu ermitteln ist. Es ist also nicht möglich, mittels Bestimmungen der Konzentration zu beiden Seiten des Punktes (1 Atm.), für welchen der Differentialquotient zu bestimmen ist, dies so genau auszuführen, wie es bei der Bestimmung des Temperaturkoeffizienten möglich ist. Ist aber die Änderung des Druckkoeffizienten mit dem Druck eine geringe, so kommt dieses der Genauigkeit zugute. Diese Änderung des Druckkoeffizienten hängt unter anderem ab von der Differenz der Kompressibilitäten der Lösung und des festen Stoffes. Da die betreffenden Daten fehlen, können wir diesem Kriterium nicht Rechnung tragen. Die bisher erforschten Systeme öffnen noch nicht allgemeine Gesichtspunkte über diese Frage.

Über die Grösse des Druckkoeffizienten selbst lässt sich indes wohl einiges mit Wahrscheinlichkeit voraussagen. Die betreffenden Überlegungen wollen wir indes verschieben bis nach der Besprechung der Messung der fiktiven Volumänderung (S. 458). Dabei wird sich herausstellen, dass man erwarten kann, dass der Druck auf Lösungen niedrig schmelzender Nichtelektrolyte einen stärkeren Einfluss ausübt, als auf solche von hochschmelzenden Stoffen (wie z. B. anorganische Salze).

5. Wir werden weiter unten (S. 439) auch näher ausführen und experimentell nachweisen, dass die scheinbar so elegante Methode zur direkten Bestimmung der fiktiven Volumänderung durch Auskristallisieren von festem Stoff aus einer übersättigten Lösung, der indirekten Methode an Genauigkeit weit nachsteht. Bei der Ausführung der letztgenannten handelt es sich um die Bestimmung des spezifischen Volumens von Lösungen verschiedener Konzentration, wenn möglich auch von übersättigten Lösungen, sowie um die des spezifischen Volumens des festen Stoffes.

Es ist somit wünschenswert, dass der zu wählende feste Stoff mög-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 337 (1896).

lichst stark übersättigte Lösungen zu bilden imstande ist. Die Messungen des spezifischen Volumens übersättigter Lösungen sollen ebenfalls dazu dienen, mit um so grösserer Genauigkeit den Differentialquotienten des spezifischen Volumens nach der Konzentration für die gesättigte Lösung zu ermitteln. Noch genauer wird sich dies ausführen lassen, falls die Kurve, die den Zusammenhang zwischen spezifischem Volumen und Konzentration darstellt, einen annähernd geradlinigen Verlauf aufweist. Während nun theoretisch auch für normale Komponenten ein derartiger Verlauf des spezifischen Volumens mit der Konzentration nicht zu erwarten ist, so ist doch in diesem Falle die Abweichung eine sehr geringe[1]).

6. Was die Lösungswärme in Lösungen steigender Konzentration betrifft, so ist für diese zu erwarten, dass sie sich bei normalen Komponenten nur wenig mit der Konzentration ändert, weil sie in nahem Zusammenhang steht mit einer Funktion der Mischungswärme. Diese, bezogen auf die unterkühlte Schmelze und dem Lösungsmittel, ist für normale Komponenten meist sehr gering und ändert sich nur wenig mit der Konzentration[1]).

7. Sowohl für die Bestimmung der fiktiven Volumänderung, wie für die der fiktiven Lösungswärme ist es ferner wichtig, dass die Konzentration der Lösung bei der Temperatur und dem Drucke, die wir als Versuchstemperatur zur Prüfung des Braunschen Gesetzes wählen, eine recht grosse sei. Ist diese Konzentration x, so haben wir, wie weiter unten (S. 440) näher ausgeführt werden wird, bei der Bestimmung der fiktiven Volumänderung den Differentialquotienten der Konzentration nach dem Druck für die gesättigte Lösung mit dem Werte $(1-x)$ zu multiplizieren, d. h. es ist in jenem Punkte die Tangente zu ziehen bis dieselbe die Ordinate in dem Punkte $x = 1$ (reine gelöste Substanz) schneidet. Es wird sich dies mit um so grösserer Genauigkeit ausführen lassen, je nachdem $(1-x)$ einen geringeren Wert besitzt, d. h. je nachdem die gesättigte Lösung eine konzentriertere ist. Falls sich nicht zwei Flüssigkeitsschichten bilden und wir somit dem Falle gegenüberstehen, dass die Konzentration der gesättigten Lösung bei steigender Temperatur kontinuierlich zunimmt bis zum Schmelzpunkt des festen Stoffes (wo $x = 1$), wird bei bestimmter Temperatur die Konzentration der Lösung in einem gegebenen Lösungsmittel im allgemeinen eine grössere sein, je nachdem die gelöste Substanz einen

[1]) J. J. van Laar, Zeitschr. f. physik. Chemie 63, 216 (1908). Vgl. auch Kremann, Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische. Stuttgart 1916, speziell S. 170 und 40.

niedrigeren Schmelzpunkt besitzt. Lavoisier[1]) hat bereits auf diesen Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Schmelzpunkt hingewiesen, während Carnelley[2]) an Hand eines ausgedehnten statistischen Materials dies näher begründete. Bei den auszuführenden kalorimetrischen Bestimmungen bietet eine hohe Sättigungskonzentration den Vorteil, dass wir die Kurve, die den Zusammenhang zwischen Lösungswärme und Konzentration darstellt, über eine grössere Strecke festzulegen imstande sind; dies erhöht die Genauigkeit einer etwaigen Extrapolation der Werte der Lösungswärme bis zur Sättigungskonzentration.

Ist es nun noch möglich, die Lösungswärme in fast gesättigten Lösungen mit derselben Genauigkeit zu bestimmen, wie in den verdünnteren, so liegen auch für die Ermittlung der fiktiven Lösungswärme die Verhältnisse günstig. Dies ist nur dann möglich, falls die Lösungsgeschwindigkeit der festen Substanz auch in konzentrierten Lösungen eine grosse ist. Es ist ja nur in diesem Falle die Dauer der kalorimetrischen Versuche eine kurze, und dieser Forderung muss unbedingt Genüge geleistet werden, wenn eine Entstellung des Resultates infolge grösserer Strahlungskorrektionen vermieden werden soll. Spielt sich der Lösungsvorgang ab ohne dass chemische Prozesse denselben begleiten, so ist, ceteris paribus, die Lösungsgeschwindigkeit eines festen Stoffes in einer Flüssigkeit, seiner Oberfläche proportional.

Salze besitzen häufig die unbequeme Eigenschaft, dass sie, selbst in feinverteiltem Zustande, in Berührung mit Wasser zusammenbacken, es sei infolge von Hydratation oder aus anderen Gründen. Infolgedessen wird dann die Oberfläche stark vermindert und damit die Lösungsgeschwindigkeit des betreffenden Stoffes. Viele organische Verbindungen dagegen lassen sich durch Umkristallisieren aus geeigneten Lösungsmitteln in schöner, filzartiger Form mit enormer Oberfläche darstellen, so z. B. mehrere aromatische Nitroverbindungen aus Alkohol.

8. Auch dem normalen, bzw. anomalen Verhalten der zur Prüfung des Braunschen Gesetzes zu wählenden Stoffe, mögen einige Worte gewidmet werden.

Wässerige Salzlösungen sind wohl den am stärksten anomalen zuzuzählen. Das Lösungsmittel verhält sich in vielen Hinsichten abweichend von anderen Flüssigkeiten und ist stark assoziiert. Salze, in Wasser gelöst, sind meist in weitgehendem Masse elektrolytisch dissoziiert, während die gebildeten Ionen sich hydratieren, und diese Vorgänge

[1]) Traité élémentaire de Chimie, 2ième Partie III. Paris 1793, S. 104.

[2]) Phil. Mag. [5] **13**, 180 (1882).

stehen sämtlich mehr oder wenig unter dem Einfluss von Temperatur- und Druckänderungen.

Andererseits lässt sich aus den organischen Verbindungen bequem eine Wahl von normalen Lösungsmitteln und zu lösenden Substanzen treffen.

Ausserdem aber ist bisher so gut wie nichts bekannt geworden über den Einfluss, den Druck auf die Löslichkeit organischer Verbindungen in organischen Lösungsmitteln ausübt, so dass auch nach dieser Richtung Grund vorlag, dieses noch unbekannte Gebiet zu betreten.

9. Wenn unsere Wahl schliesslich auf das System *m*-Dinitrobenzol-Äthylazetat fiel, so war es teilweise auch aus dem Grunde, dass für diese Stoffe in der Literatur eine grössere Anzahl von Angaben vorliegt[1]), die sich auf diejenigen Eigenschaften beziehen, welche nach obigem für uns von Wichtigkeit waren.

10. Auch die Tatsache, dass das *m*-Dinitrobenzol sich auf sehr einfache Weise rein darstellen lässt, wirkte bestimmend. Zwar ist von dieser Substanz eine zweite Form bekannt geworden, diese ist indes den „total instabilen" zuzuzählen[2]).

Dass wir Äthylazetat und nicht Benzol wählten, welches in vielen Hinsichten in seinen physikalischen Eigenschaften dem erstgenannten sehr ähnlich ist, findet seinen Grund in folgender Überlegung. Wir beabsichtigten (vgl. S. 395) für die zu untersuchenden Lösungen ein Analysenverfahren auszuarbeiten, nach welchem die feste Substanz nach Verdampfen des Lösungsmittels als solche gewogen werden sollte. Zufälligerweise hatten wir bei einer früheren Untersuchung in Erfahrung gebracht, dass die benutzte feste organische Substanz beim Abdampfen des Benzols die Erscheinung des „Kriechens" zeigte. Diese Erscheinung tritt, wie ein speziell dazu angestellter Versuch ergab, in viel geringerem Masse ein bei Lösungen von *m*-Dinitrobenzol in Äthylazetat. Dieses Ergebnis war wichtig, da bei der späteren Messung der fiktiven Volumänderung vermutlich viele pyknometrische und dilatometrische Versuche auszuführen waren, die, falls „Kriechen" stattfinden sollte, zweifelsohne gescheitert wären.

11. Was nunmehr das Verhalten des Äthylazetats betrifft, so ist zu bemerken, dass es als Ester den normalen Stoffen zugezählt wird.

Tatsächlich ergibt sich für die Konstante der Troutonschen Regel

---

[1]) Lobry de Bruyn, Rec. Trav. chim. des Pays-Bas **13**, 101 (1894); Carnelley und Andrew Thomson, Journ. Chem. Soc. **53**, 782 (1888); Tyrer, Journ. Chem. Soc. **97**, 2620 (1910); Block, Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 385 (1912); Speranski, Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 86 (1912).

[2]) Müller, Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 177 (1914).

bei Verwendung der von Nernst[1]) erweiterten Troutonschen Gleichung:

$$\frac{Ml}{T} = 9{\cdot}5 \log T - 0{\cdot}007\ T,$$

worin M das Molekulargewicht, l die latente Verdampfungswärme (pro Gramm) und T die absolute Siedetemperatur bei 1 Atm. Druck darstellt,

$$\frac{Ml}{T} = \frac{88{\cdot}06 \times 86{\cdot}25}{273{\cdot}09 + 77{\cdot}15} = 21{\cdot}96 \quad \text{und} \quad 9{\cdot}5 \log T - 0{\cdot}007\ T = 21{\cdot}72,$$

wenn wir bei der Berechnung die Zahlenwerte benutzen, die Young[2]) an einem mit grosser Sorgfalt dargestellten Präparat erhalten hat.

Demnach wäre auf Grund der Trouton-Nernstschen Gleichung auf normales Verhalten des Äthylazetats zu schliessen.

12. Untersucht man das Äthylazetat unter Zugrundelegung der Eötvösschen Regel, die für normale Stoffe auf den Wert 2·27 (Eötvös), bzw. 2·12 (Ramsay und Shields) der Konstante führt, so ergibt sich folgendes: Nach Ramsay und Shields[3]) beträgt der Wert der Konstante 2·23 bei 25°. Demnach wäre Äthylazetat tatsächlich als normale Substanz zu betrachten.

Nun haben aber die neueren Untersuchungen von F. M. Jaeger[4]) und seinen Mitarbeitern, die sich auf etwa 200 organische und 50 anorganische Substanzen im Temperaturintervall — 80 bis + 1650° erstrecken, ergeben, dass von einer linearen Temperaturabhängigkeit der molekularen Oberflächenenergie bei der Mehrzahl der untersuchten Stoffe gar nicht die Rede ist. Angesichts der grossen Zahl studierter Stoffe, sowie des ausgedehnten Temperaturintervalls, welches in Betracht gezogen wurde, wird also der Wert dieses Temperaturkoeffizienten als Mass für eine etwa vorhandene Assoziation wenigstens in hohem Grade zweifelhaft. Diesem Ergebnis ist eine um so grössere Bedeutung beizulegen, als der Temperaturkoeffizient der meisten untersuchten Verbindungen bei steigender Temperatur abnimmt. Dies würde dann auf eine Zunahme des Assoziationsgrades hinweisen. Die meisten Dissoziationen sind von einer Wärmeabsorption begleitet, Assoziation ist demnach in der Regel ein exothermer Vorgang. Dann aber ist auf Grund des Le Chatelier-van 't Hoffschen Prinzips bei steigender Temperatur auf Dissoziation zu schliessen.

---

[1]) Göttinger Nachr. Heft 1 (1906); vgl. auch Bingham, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 723 (1906).

[2]) Journ. Chem. Soc. **63**, 1191 (1893).

[3]) Phil. Trans. Roy. Soc. London **184**, (A) 647 (1893).

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **101**, 1 (1917). Speziell S. 170ff.

Der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie des Äthylazetats ändert sich nach Jaeger von 2·50 zwischen — 74 und 0° bis 1·30 zwischen 55 und 70°, erreicht somit bei 25° den Wert 2·10, welcher Wert auch von anderen Autoren gefunden wurde[1]). Ungeachtet der starken Temperaturabhängigkeit tritt also der normale Wert bei Zimmertemperatur hier wieder zutage. Es fehlt indes eine Übereinstimmung mit den Folgerungen aus der Troutonschen Regel.

13. Was nunmehr das Verhalten des *m*-Dinitrobenzols betrifft, welches zwischen 94·8 und 204·5° untersucht wurde, so fand Jaeger, dass der betreffende Temperaturkoeffizient zunächst 2·05 ist (also unweit 100°) und dann abnimmt bis 1·71 (bei 200°). Extrapoliert man auf Zimmertemperatur für die unterkühlte Flüssigkeit, so findet man für die Konstante einen Wert, der dem von Ramsay und Shields gefundenen nahe liegt.

14. Zusammenfassend ergibt sich also, dass ein scharfes Kriterium für das Verhalten der von uns untersuchten Stoffe sich weder mittels der Troutonschen Regel noch aus der von Eötvös ableiten lässt. Inzwischen haben unsere weiter unten zu beschreibenden Versuche über den Verlauf der Kurve, die die Werte der spezifischen Volumina von Lösungen des *m*-Dinitrobenzols in Äthylazetat darstellt, und welcher sich als annähernd geradlinig herausstellte, ergeben, dass bei diesen Stoffen jedenfalls eine stärkere Assoziation nicht vorliegt.

Reindarstellung der Komponenten.

15. Zur Darstellung des reinen Äthylazetats benutzten wir einerseits ein Handelspräparat, welches noch ziemlich viel Alkohol und Wasser enthielt, anderseits ein von uns selbst nach Gattermanns[2]) Vorschrift dargestelltes.

Nachdem ein grösserer Teil des Alkohols mittels einer konzentrierten, wässerigen Chlorkalziumlösung entfernt worden, und eine vorläufige Trocknung mittels wasserfreien Kaliumkarbonats erzielt war, destillierten wir die Flüssigkeit mehrere Male von Phosphorpentoxyd ab, dem Wege folgend, den Young[3]) sowie Wade[4]) angegeben haben. Die so erhaltene Flüssigkeit (Präparat *A*) siedete bei 77.06—77·11° bei 76 cm Quecksilberdruck. Ihre Dichte ermittelten wir mittels eines

---

[1]) Ramsay und Shields, Phil. Trans. Roy. Soc. London **184**, (A) 647 (1893); Ramsay und Aston, Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 98 (1894); Ph. A. Guye und Baud, Arch. Sc. phys. et nat. (4) **12**, 449, 537 (1901).

[2]) Die Praxis des organischen Chemikers, Leipzig 1912, S. 149.

[3]) Journ. Chem. Soc. **63**, 1191 (1893).

[4]) Journ. Chem. Soc. **87**, 1656 (1905).

Sprengel-Ostwaldschen Pyknometers, das die von Eykman[1]) vorgeschlagene Form hatte. Der Inhalt war etwa 10 ccm, die beiden Schenkel waren mit einer Millimeterteilung versehen, die durch Auswägen mit destilliertem Wasser zugleich mit der Pyknometerkugel selbst, ausserdem aber jeder für sich durch Auswägen mit Quecksilber kalibriert waren.

Zwei unabhängige Bestimmungen[2]) lieferten als Resultat:

$$d_{4^0}^{20\cdot00^0} = 0\cdot90098, \text{ bzw. } 0\cdot90101.$$

Nachdem das Präparat A nochmals über Phosphorpentoxyd destilliert war (Präparat B), siedete es zwischen 77·12 und 77·13° bei 76 cm Quecksilberdruck.

Zwei Bestimmungen der Dichte führten nunmehr auf die Werte:

$$d_{4^0}^{20\cdot00^0} = 0\cdot90100, \text{ bzw. } 0\cdot90102,$$

so dass Wiederholung des Destillierens offenbar einen Einfluss auf die Dichte nicht mehr übte.

Young[3]) fand den Siedepunkt des Äthylazetats zu 77·15° (76 cm Quecksilberdruck), während Wade[4]) hierfür gleichfalls den Wert 77·15 bei dem nämlichen Druck gibt. Auch die Dichte wurde von Young[3]) bei verschiedenen Temperaturen bestimmt; er fand für $d_{4^0}^{20\cdot00^0}$ den Wert 0·9005, während Tyrer[5]) dafür 0·90082 angibt.

16. Zur Reindarstellung des m-Dinitrobenzols benutzten wir sowohl ein von De Haën (Liszt-Hannover) stammendes Präparat (Schmelzpunkt 87·5—90°), das noch ein wenig o-Dinitrobenzol enthielt, sowie ein selbst dargestelltes, das aus reinem Nitrobenzol hergestellt war.

Zu diesem Zwecke nitrierten wir nach Holleman[6]) jedesmal 60 g Nitrobenzol, gelöst in 200 ccm konzentrierter Schwefelsäure, indem wir 25 ccm Salpetersäure ($d = 1\cdot49$) langsam zutropften. Dabei wurde das Reaktionsgemisch auf etwa 50° gehalten. Nach Zusatz der Gesamtmenge der Salpetersäure erwärmten wir das Reaktionsprodukt noch während einiger Zeit auf dem Wasserbade, und gossen es sodann, nachdem es sich abgekühlt hatte, in Wasser. In dieser Weise bildet sich ein Produkt, das einige Prozente o- und p-Dinitrobenzol enthält. Durch

[1]) Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas **13,** 13 (1894); vgl. auch Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas et de la Belgique **19,** 79 (1900).

[2]) Über die Ausführung der Wägungungen und die benutzten Gewichte, vgl. S. 395.

[3]) Journ. Chem. Soc. **63,** 1191 (1893).

[4]) Journ. Chem. Soc. **87,** 1656 (1905).

[5]) Journ. Chem. Soc. **17,** 2620 (1910).

[6]) Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas et de la Belgique **19,** 79 (1900).

mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthylalkohol erhält man schliesslich ein Material, das einen Schmelztrajekt von 89·7 bis 89·8° aufweist. Dieser wurde mittels des von van Eyk[1]) beschriebenen Apparats ermittelt.

Lobry de Bruyn[2]) erwähnt in seiner ausgedehnten Studie über die drei Dinitrobenzole einen von Mills[3]) gefundenen Schmelzpunkt von 89·72°, während Block[4]) hierfür den Wert 89·80 angibt. Wir haben mit unserem Präparat zwei Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt bei 22·50°. Dabei benutzten wir als Lösungsmittel das noch vorhandene Präparat *A* unseres Äthylazetats. Betreffs der hierbei befolgten Methodik verweisen wir auf Seite 395. Diese Bestimmungen lieferten die Zahlenwerte:

41·21 bzw. 41·22,

die sich auf Gramme fester Substanz in 100 g des Lösungsmittels beziehen.

Sodann wurde unser ganzer Vorrat *m*-Dinitrobenzol nochmals aus Alkohol umkristallisiert und der Ester wiederum von Phosphorpentoxyd abdestilliert (Präparat *B*). Nunmehr lieferten zwei weitere Löslichkeitsbestimmungen die Werte:

41·21 bzw. 41·19.

Es wird sich später zeigen (S. 402), dass diese Differenz gänzlich innerhalb der Versuchsfehler der Löslichkeitsbestimmungen fällt.

17. Wir glauben somit auf Grund der Tatsache, dass die Dichte des Äthylazetats sich nach wiederholter Destillation nicht hat geändert und dass nach dem Umkristallisieren die Löslichkeit des *m*-Dinitrobenzols in dem aufs neue destillierten Lösungsmittel ebenfalls eine Änderung nicht aufweist, den Schluss ziehen zu dürfen, dass die genannten Stoffe als für unsere Zwecke genügend rein zu betrachten sind. Eventuell während der Untersuchung neu darzustellende Mengen liessen sich dann nach denselben Kriterien auf ihre Reinheit prüfen.

18. Das Äthylazetat wurde in einer grösseren Vorratsflasche (Inhalt 2 Liter) aufgehoben, die mittels eines gut passenden eingeschliffenen Glasstöpsels verschlossen wurde. Die Flasche setzten wir in einen Exsikkator, in welchem sich eine Schale mit Schwefelsäure befand. Es hatte sich nämlich herausgestellt, dass, falls letztere nicht zugegen war, nach einiger Zeit Bildung von Essigsäure in dem Exsikkator eintrat,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 430 (1899).
[2]) Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas **13**, 101 (1894).
[3]) Phil. Magaz. (5) **14**, 27 (1882).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 385 (1912), speziell S. 397.

die an ihrem Geruch erkannt wurde. Offenbar verdampfte eine gewisse Menge des Äthylazetats zwischen dem Stöpsel und dem Hals der Flasche; der im Exsikkator in der Luft vorhandene Wasserdampf führte dann zur Verseifung des Esters. Nachdem wir Schwefelsäure in den Raum eingeführt hatten, trat die Erscheinung nicht mehr ein.

19. Das *m*-Dinitrobenzol wurde in einer grösseren Kristallisierschale, ebenfalls über Schwefelsäure, in einem Exsikkator aufbewahrt. Ein Feuchtwerden desselben in dem Gehäuse der Wage oder selbst an freier Luft, haben wir nicht beobachtet.

Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit.

A. Das Analysenverfahren.

20. Da *m*-Dinitrobenzol bereits beim Schmelzpunkt (89·8°) einen merklichen Dampfdruck aufweist, war es nicht möglich, durch Erwärmen auf dem Wasserbade das Äthylazetat aus den zu analysierenden Lösungen zu entfernen, ohne gleichzeitigen Verlust an fester Substanz. Es war somit notwendig, bei niedrigerer Temperatur zu arbeiten.

Wir haben deshalb zunächst untersucht, ob sich genaue Resultate erhalten liessen, indem man das Abdampfen des Lösungsmittels in einem Vakuumexsikkator über Schwefelsäure ausführte, in welchem der Druck soweit erniedrigt war, dass die Lösung Dampfblasen noch nicht bildete.

Zu diesem Zwecke gaben wir in ein Erlenmeyerkölbchen (A), dessen Gewicht 13·4093 g betrug, eine gewisse Menge *m*-Dinitrobenzol (Gewicht des Kölbchens + *m*-Dinitrobenzol 14·7254 g) und brachten es durch Zusatz einiger Kubikzentimeter Äthylazetat in Lösung.

Man setzt das Kölbchen in einen Vakuumexsikkator und entfernt vorsichtig durch Auspumpen die Luft soweit, dass Dampfblasen sich noch nicht bilden. Während der langsamen Verdampfung kristallisiert die feste Substanz meist in grossen, nadelförmigen Kristallen, die sich am Boden sowie an den Wänden des Kölbchens absetzen. Sie reichten aber niemals mehr als etwa einen Zentimeter aus der Flüssigkeit heraus, so dass das Eintreten eines Verlustes an fester Substanz infolge eines „Kriechens“ nicht zu befürchten war. Bei den späteren Löslichkeitsbestimmungen war die zu analysierende Lösung häufig bei Zimmertemperatur fast gesättigt oder übersättigt. In diesem Falle setzte sich das *m*-Dinitrobenzol zum grössten Teil sofort in Form feiner Kristalle ab, infolge der eintretenden Abkühlung beim schnellen Verdampfen des Lösungsmittels während des Entfernens der Luft aus dem Exsikkator.

Sobald die Flüssigkeit als zusammenhängendes Ganze verschwunden

war, sich aber wohl noch zwischen den Kristallen befand, erniedrigten wir den Druck im Exsikkator bis auf etwa 1 cm Quecksilber. Das Kölbchen blieb über Nacht im Exsikkator; am nächsten Morgen fanden wir, dass der Dampf des Äthylazetats völlig von der Schwefelsäure aufgenommen war. Das Gewicht des Kölbchens nebst Inhalt betrug nunmehr 14·7292 g. Aus diesem Versuch ergibt sich, dass die ziemlich grossen Kristalle noch einige Milligramme Äthylazetat eingeschlossen hielten, die, wie ein neuer Versuch zeigte, bei weiterem Aufenthalte des Kölbchens im Exsikkator nicht abgegeben wurden.

21. Wir stellten in dasselbe einen gewogenen Rührstab (Gew. 9·5660 g), der am unteren Ende flachgedrückt war und zerrieben mittels desselben die Kristalle; das eingeschlossene Äthylazetat wurde dabei durch den Geruch bemerklich. Den Rührstab liessen wir während der weiteren Analyse in dem Kölbchen stehen. Nachdem letzteres wiederum während einiger Stunden unter vermindertem Druck im Exsikkator gestanden hatte, wurde das Gewicht des Ganzen zu 24·2919 g gefunden, während es bei völliger Entfernung des Äthylazetats 24·2914 g hätte sein müssen. Nachdem das Kölbchen mit Inhalt nochmals während der Nacht im Exsikkator verblieben war, bestimmten wir am nächsten Morgen das Gewicht zu $24{\cdot}2912^5$ g, am Nachmittag zu $24{\cdot}2912^5$ g und am darauffolgenden Tage zu 24·2912 g. Zwischen diesen Wägungen wurde es stets im Exsikkator unter vermindertem Druck aufbewahrt.

Da das so gefundene Gewicht um ein Geringes kleiner war als das des Ausgangsmaterials, haben wir dieses Kölbchen mit einigen anderen, die eine etwa gleichgrosse Menge *m*-Dinitrobenzol enthielten, während 2×24 Stunden im Vakuumexsikkator aufbewahrt. Es zeigte sich, dass das Gewicht von *A* auf 24·2909 g zurückgegangen war, während die Gewichtsabnahme der anderen Kölbchen 0·4, 0·6, bzw. 0·4 mg betrug. Offenbar sublimiert die feste Substanz unter so stark vermindertem Druck auch bei Zimmertemperatur noch merklich. Es lässt sich diese Schwierigkeit vollständig umgehen, wenn man eine grössere Kristallisierschale in den Exsikkator bringt, deren Boden mit *m*-Dinitrobenzol bedeckt ist. Mit *m*-Dinitrobenzol beschickte Kölbchen, die in dieser Weise während einer Woche im Exsikkator bei stark vermindertem Druck aufbewahrt waren, zeigten eine Gewichtsabnahme nicht mehr.

Ein einzelnes Mal zeigte es sich als notwendig, die Kölbchen während so langer Zeit im Exsikkator zu belassen. Dies war der Fall, wenn das Äthylazetat besonders hartnäckig von den Kristallen festgehalten wurde, was mit dem Grad der Verteilung des Materials zusammenhängen dürfte.

Die Bestimmungen wurden so lange fortgesetzt, bis drei aufeinander folgende Wägungen in Zwischenräumen von 24 Stunden, während welcher die Kölbchen im Exsikkator stehen blieben, eine Gewichtsdifferenz nicht mehr aufwiesen.

22. Wir haben während der Untersuchung noch Gelegenheit gehabt, vier Kölbchen während besonders langer Zeit bei einem Druck von nur wenigen Millimetern aufzubewahren; dann und wann wurden die Kristalle aufs neue zerrieben.

Es wurde gefunden:

9. Juli 1917:	29·0639	28·1945	28.1327	31·6338 g
4. Sept. 1917:	29·0637	28·1942	28·1328	31·6339 g

Ein Verdampfen des festen Stoffes in zwei Monaten liess sich also nicht nachweisen.

Aus obigem ergibt sich, dass nach dem Verdunsten des zugesetzten Äthylazetats das ursprüngliche Gewicht des *m*-Dinitrobenzols wiedergefunden wird und dass dieses weiterhin bei diesem Verfahren konstant bleibt.

23. Man könnte nun noch an die Möglichkeit denken, dass das verwendete *m*-Dinitrobenzol, welches durch gestörte Kristallisation aus Alkohol und darauf folgendem Trocknen bei etwa 80° dargestellt war, als solches eine geringe Menge Alkohol eingeschlossen hält. Da nun aber beim langsamen Kristallisieren pro Gramm *m*-Dinitrobenzol nur wenige Milligramme Äthylazetat festgehalten werden, ist die Wahrscheinlichkeit nicht gross, dass beim gestörten Kristallisieren eine merkliche Menge Alkohol okkludiert bleibt. Da ausserdem nach dem Auflösen in Äthylazetat und darauf folgendem Abdampfen des Lösungsmittels das ursprüngliche Gewicht wiedergefunden wurde, so wäre dies nur dann erklärlich, falls die zu Anfang okkludierte Alkoholmenge durch eine gleich grosse des Esters ersetzt worden wäre, wobei dann noch die Annahme zu machen wäre, dass infolge des Zerreibens zwar der grössere Teil des eingeschlossenen Äthylazetats verdampft, nicht aber dieser letzte Rückstand.

24. Zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit unseres Präparats haben wir noch zwei Löslichkeitsbestimmungen mit einem neu dargestellten Präparat ausgeführt, das nach vorläufiger Trocknung während zwei Tagen im Trockenschrank auf etwa 100° gehalten war, also etwa 10° über dem Schmelzpunkt. Bei 30·00° hatte unser erstes Präparat als Löslichkeitswerte die Zahlen:

$$34{\cdot}44^{9} \text{ bzw. } 34{\cdot}43^{2}$$

ergeben; für das neue fanden wir:

34·44[1] bzw. 34·42[4]

(sämtliche Werte bedeuten g auf 100 g Lösung).

Aus den mitgeteilten Tatsachen glauben wir schliessen zu dürfen, dass in unserem Ausgangsmaterial Alkohol nicht in einer bei unseren Untersuchungen störend wirkenden Menge enthalten ist.

25. Die Lösung, deren Konzentration zu ermitteln ist, und welche, je nachdem, einer Schüttelflasche, der Kompressionsbombe, bzw. dem Kalorimeter entnommen wurde, wurde in der in Fig. 1 abgebildeten Pipette gewogen. Dieselbe besteht aus einem Hohlraum *C* (Inhalt etwa 6 ccm), der sich mittels der beiden Hähne *A* und *B* abschliessen lässt. Am oberen Ende befinden sich zwei kleine Glashaken *E*, mittels welcher die Pipette sich mit Hilfe eines Platindrahtes an der Wage aufhängen lässt. Am anderen Ende der Pipette lässt sich ein Glasstück *D* mittels Kautschukverbindung aufsetzen. Das Röhrchen ist bei *D* verjüngt und enthält Baumwolle, die beim Aufsaugen der Lösung darin eventuell vorhandene Kristalle zurückhält.

Fig. 1.

B. Die Löslichkeitsbestimmungen.

26. Dieselben wurden bei einer Reihe von Temperaturen zwischen 0 und 35° mit Intervallen von 2.50° ausgeführt.

Die betreffenden Lösungen befanden sich in kleinen Flaschen, welche in einem grösseren Thermostaten von einem Heissluftmotor rotiert wurden. Durch Verwendung eines Toluolregulators mit grossem Reservoir (Inhalt ca. 400 ccm) liess die Temperatur sich innerhalb weniger Tausendstel Grade konstant halten.

In den Thermostaten setzten wir zwei Thermometer; das eine (*A*) in $^1/_{10}{}^0$ geteilt, war mit einem Normalthermometer (P. T. R. Nr. 18562, in $^1/_{20}{}^0$ geteilt) verglichen, dem von der Phys. Techn. Reichsanstalt eine ausführliche Korrektionstabelle beigegeben war.

27. Von drei anderen Normalthermometern kontrollierten wir den Nullpunkt; zu diesem Zwecke wurden dieselben in einen Trichter gesetzt, der reines, schmelzendes Eis enthielt, über welches fortwährend destilliertes Eiswasser strömte. Sodann wurden diese Thermometer im Thermostaten bei ca. 22·50° unter sich verglichen, unter Heranziehung der Korrektion bei dieser Tempe-

ratur, die dem entsprechenden beigegebenen „Beglaubigungsschein" der P. T. R. entnommen wurde. Das Ergebnis dieser Untersuchung war folgendes: Die Verschiebung des Nullpunktes des einen Thermometers war gering, der beiden anderen dagegen sehr bedeutend.

Aus Tabelle 1 ergibt sich, dass, falls man den Korrektionen Rechnung trägt, und auch die Verschiebung des Nullpunktes in Betracht gezogen wird, die Temperatur des Thermostaten bei etwa 22·50° von den drei Thermometern in guter Übereinstimmung angegeben wird.

Tabelle 1.

Thermometer P. T. R. Nr.	Teilung auf der Therm.-Skala	Einheit, in welcher die Korr. ausgedrückt ist	Stand bei		Korrektion nach „Schein" bei:		Verschiebung des Nullpunktes	Temperatur des Bades
			0·00° Korr. also —	+ 22·5°	0°	22·5°		
18562	$^1/_{20}$°	$^5/_{100}$°	+ 0·03°	22·59°	— 0·015°	— 0·005°	+ 0·015°	22·57
32849	$^1/_{10}$	$^1/_{50}$	+ 0·26	22·77	— 0·02	+ 0·04	+ 0·24	22·57
24177	$^1/_{10}$	$^1/_{100}$	+ 0·08	22·62⁵	— 0·01	0·00	+ 0·07	22·55⁵

Auf Grund dieser Beobachtungen nahmen wir als Temperatur des Thermostaten den Wert 22·56°.

Bei der Vergleichung des Thermometers *A* mit dem Normalthermometer P. T. R. 18562 haben wir der oben erwähnten Verschiebung des Nullpunktes Rechnung getragen.

28. Das zweite Thermometer, welches fortwährend im Thermostaten blieb (Thermometer *B*), war ein Beckmannsches Normalthermometer, P. T. R. 52893, dessen Kaliberkorrektionen und Gradwert bei verschiedenen Temperaturen in dem beigegebenen Beglaubigungsschein zusammengestellt waren. Dieses Instrument benutzten wir dazu, das Intervall von 2·500° so genau als möglich zu bestimmen, welches jedesmal zwischen den aufeinander folgenden Versuchstemperaturen lag. Selbstverständlich wurden auch hier die Korrektionen für Kaliber und Gradwert in Rechnung gezogen. Hatte man die Versuchstemperatur zweimal um 2·500° verschoben, so handelte es sich darum, das Thermometer *B* um etwa 5° höher, bzw. niedriger einzustellen. Dabei liess sich die Tempe ratur, die der neuen Einstellung genau entsprach, feststellen mittels eines sich im Thermostaten befindlichen Hilfsthermometers (gleichfalls ein Beckmannthermometer), das vor und nach der Neueinstellung von *B* mit dessen Stand verglichen wurde. In dieser Weise wurden die Temperaturschwankungen des Wassers im Thermostaten eliminiert. Die

Temperaturen, bei denen die nunmehr folgenden zwei Versuchsreihen auszuführen waren, liessen sich jetzt wieder mittels des Thermometers *B* einstellen.

29. Die Lösungen wurden in kleinen langhalsigen Glasflaschen geschüttelt, die mit einem Kork verschlossen waren. Den Hals umgibt man teilweise mit einem Kork, dessen verjüngter Teil nach oben gewendet ist. Über diesen Teil wird eine Glaskappe geschoben, die den Hals der Flasche umgibt, und ihren Inhalt gegen Berührung mit dem Wasser des Thermostaten, auch bei längerem Schütteln, schützt.

Es wurde stets dafür gesorgt, dass auch nach dem Eintreten der Sättigung ein grösserer Überschuss des festen Stoffes vorhanden war. Letzteren brachten wir vor dem Schütteln durch Erwärmen ganz in Lösung. Die dabei freiwerdende Luft, die zwischen den Kristallen eingeschlossen war, wurde durch Kochen der Lösung entfernt. Ist auch die Luft in der Schüttelflasche von Äthylazetatdampf verdrängt worden, so verschliesst man die Flasche und kühlt sie soweit ab, dass sich feste Substanz ausscheidet, da anderenfalls Übersättigung eintreten kann. Sodann bringt man in einer zweiten Schüttelflasche die Substanz wieder völlig in Lösung, so dass der Inhalt dieser Flasche bei der Versuchstemperatur übersättigt ist. Das Lösungsgleichgewicht wurde somit stets bei jeder Temperatur von zwei Seiten erreicht. Die Zeit des Schüttelns wechselte zwischen 3 und 18 Stunden; im letztgenannten Falle war das Schütteln über Nacht fortgesetzt worden, und zwar nicht so sehr, weil sich das Gleichgewicht erst nach so langer Zeit einstellt — dies ist bereits nach einer Stunde der Fall — sondern weil dann am nächsten Morgen die gesättigten Lösungen sofort analysiert und neue Bestimmungen angesetzt werden konnten.

Bei den Versuchen zwischen 20·00 und 12·50° wurde in dem Thermostaten eine Wasserkühlung angebracht. Unterhalb 12·50° regulierten wir die Temperatur aus der Hand, durch Einwerfen von Stückchen Eis, bzw. durch Zufliessenlassen von Eiswasser. In diesem Fall benutzten wir als Thermostaten einen grösseren Glasbehälter, der mittels einer dicken Schicht Sägemehl von der Umgebung isoliert war. In diesen Behälter, in welchem die Flaschen rotierten, floss in ununterbrochenem Strome Wasser aus einem grossen Trichter, der mit Wasser und Eis gefüllt war. Mittels eines Quetschhahnes regulierten wir den Zufluss so, dass die Temperatur annähernd konstant blieb; die geringen Schwankungen während längerer Zeit wurden durch spezielle Zugabe von Eiswasser kompensiert.

30. Nachdem die Flaschen genügend rotiert hatten, wurden einer

jeden mittels der Pipette (Fig. 1, S. 398) einige ccm Lösung entnommen. Zu diesem Zwecke wurde bei E ein Gummischlauch aufgesetzt und man saugte ganz langsam die Lösung in die Pipette, so dass nur geringe Verdampfung eintreten konnte. Dass dies tatsächlich der Fall war, kontrollierten wir durch Zwischenschaltung einer zweiten Pipette, die vor und nach dem Aufsaugen der Lösung gewogen wurde. Die Gewichtszunahme betrug höchstens 0·5 mg, in der Regel aber nicht mehr als 0·3 mg. Dieses Gewicht wurde dem der Lösung zugezählt.

Nachdem das Röhrchen D samt der Kautschukverbindung entfernt, und das Rohr unter dem Hahn B mittels eines Baumwollbausches gereinigt war, wurde die Pipette gewogen, so dass das Gewicht der gesättigten Lösung bekannt wurde. Bei den konzentrierten Lösungen kristallisierte die feste Substanz gewöhnlich während des Wägens aus, oder auch während der 20 Minuten, während welchen wir die Pipette vor dem Wägen im Wagekasten beliessen. Nachdem das Gewicht der Pipette samt Inhalt ermittelt war, brachten wir die feste Substanz wieder in Lösung durch vorsichtiges Erwärmen und liessen die Lösung nunmehr in ein grösseres Kölbchen fliessen. Man spült die Pipette mit speziell gereinigtem Äther aus, der einen Verdampfungsrückstand nicht aufwies, und lässt auch die ätherische Lösung in das gewogene Kölbchen fliessen. Dieses bringt man nunmehr in den Vakuumexsikkator und verfährt weiter, wie oben (S. 395) beschrieben wurde. Die Pipette wird mittels eines trocknen Luftstromes von Äther befreit und sodann gewogen.

31. Die bei unseren Versuchen benutzten Gewichte waren nach dem von F. Kohlrausch[1]) beschriebenen Verfahren kontrolliert, wobei sich ergab, dass keines der Stücke einer Korrektur bedurfte. Die verwendete Waage (von Bunge-Hamburg-Eilbeck) mit spezieller Ablesevorrichtung bewährte sich vorzüglich im Gebrauch. Sämtliche Wägungen wurden auf das Vakuum reduziert.

Die Resultate unserer Löslichkeitsbestimmungen findet man in Tabelle 2 zusammengestellt.

C. Berechnung des Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit.

32. Wir wollen nunmehr aus dem erhaltenen Zahlenmaterial den Temperaturkoeffizienten ableiten.

Im Zusammenhang mit der beabsichtigten Ausdehnung unserer Untersuchung auf andere Temperaturen haben wir 30·00° als Temperatur gewählt, auf die sämtliche Grössen der Braunschen Gleichung sich beziehen.

[1]) Lehrbuch der praktischen Physik, Leipzig 1910, S. 62.

Tabelle 2.

Löslichkeit des *m*-Dinitrobenzols in Äthylazetat zwischen 0 und 35°.

Versuchsnummer	Temperatur in Grad	Schüttelzeit i. Stund. + übersättigt − ungesättigt	Gewicht in Grammen			Konzentration (gef.)			Konzentration (ber.) Mole fester Stoff pro 100 Mole Lösung	Berechnet — Gefunden
			Lösung	*m*-Dinitro-benzol	Äthylazetat	Gramme fester Stoff pro 100 g Lösungsmittel	Gramme fester Stoff pro 100 g Lösung	Mole fester Stoff pro 100 Mole Lösung		
1	22·50	18 +	5·0640	1·4778	3·5862	41·20^{8}	29·18^{2}	17·76^{0}	17·77^{3}	+0·01^{3}
2	22·50	21 —	4·8475	1·4142	3·4333	41·19^{1}	29·17^{4}	17·75^{5}		+0·01^{8}
3	20·00	19 +	4·5565	1·2598	3·2967	38·21^{5}	27·64^{8}	16·68^{5}	16·67^{6}	—0·00^{9}
4	20·00	24 —	4·8502	1·3398	3·5104	38·16^{5}	27·62^{8}	16·66^{6}		+0·01^{0}
8	20·00	16 —	4·7738	1·3201	3·4537	38·22^{2}	27·65^{2}	16·68^{8}		—0·01^{2}
5	17·50	3 +	4·5359	1·1877	3·3482	35·47^{5}	26·18^{6}	15·67^{6}	15·65^{7}	—0·01^{9}
6	17·50	24 —	4·5516	1·1909	3·3607	35·43^{6}	26·16^{4}	15·66^{2}		—0·00^{5}
7	17·50	6 +	4·7197	1·2355	3·4842	35·46^{0}	26·17^{8}	15·67^{0}		—0·01^{3}
9	25·00	3 —	5·1711	1·5957	3·5754	44·62^{9}	30·85^{8}	18·95^{2}	18·95^{2}	—0·00^{2}
10	25·00	4 +	5·0515	1·5578	3·4937	44·58^{7}	30·83^{8}	18·94^{1}		+0·01^{1}
11	27·50	3 +	5·1452	1·6773	3·4679	48·36^{5}	32·59^{9}	20·22^{0}	20·22^{0}	0·00
12	27·50	5 —	5·4596	1·7807	3·6789	48·40^{2}	32·61^{7}	20·20^{4}		—0·01^{4}
13	30·00	5 +	5·2259	1·8003	3·4256	52·55^{4}	34·44^{9}	21·59^{4}	21·58^{4}	—0·01^{0}
14	30·00	18 —	5·0676	1·7449	3·3227	52·51^{5}	34·43^{2}	21·58^{2}		+0·00^{2}
15	32·50	4 +	5·1133	1·8615	3·2518	57·24^{6}	36·40^{8}	23·07^{7}	23·05^{1}	—0·02^{6}
16	32·50	18 —	4·9959	1·8173	3·1786	57·17^{3}	36·37^{6}	23·05^{5}		—0·00^{4}
19	32·50	3 —	4·2258	1·5382	2·6876	57·23^{4}	36·40^{1}	23·07^{3}		—0·02^{2}
17	35·00	6 —	4·4916	1·7249	2·7667	62·34^{6}	38·40^{4}	24·62^{7}	24·62^{8}	+0·00^{1}
18	35·00	14 +	4·5965	1·7647	2·8318	62·31^{4}	38·39^{1}	24·61^{7}		+0·01^{1}
20	15·00	4½ +	4·5538	1·1282	3·4256	32·93^{5}	24·77^{5}	14.71^{9}	14·70^{8}	—0·01^{1}
21	15·00	3 —	4·7135	1·1685	3·5450	32·96^{2}	24·79^{0}	14·73^{0}		—0·02^{3}
26	15·00	18 —	3·9935	0·9902	3·0033	32·97^{0}	24·79^{5}	14·73^{3}		—0·02^{5}
22	12·50	4 —	4·6488	1·0909	3·5579	30·66^{2}	23·46^{7}	13·84^{4}	13·82^{6}	—0·01^{8}
23	12·50	4 +	4·4702	1·0490	3·4212	30·66^{2}	23·46^{7}	13·84^{4}		—0·01^{8}
24	10·00	4 +	4·8383	1·0741	3·7642	28·53^{3}	22·19^{9}	13·00^{8}	13·00^{6}	—0·00^{2}
25	10·00	4½ —	4·9559	1·1015	3·8544	28·57^{9}	22·22^{6}	13·02^{5}		—0·01^{9}
27	7·50	5 —	4·2855	0·9012	3·3843	26·63^{1}	21·03^{0}	12·24^{7}	12·24^{3}	—0·00^{4}
28	7·50	5 +	5·1510	1·0828	4·0682	26·61^{6}	21·02^{1}	12·24^{1}		+0·00^{2}
29	5·00	4 +	4·2829	0·8546	3·4283	24·93^{0}	19·95^{5}	11·55^{5}	11·53^{3}	—0·02^{2}
30	5·00	4½ —	5·0110	0·9988	4·0122	24·89^{3}	19·93^{1}	11·54^{0}		—0·00^{7}
31	2·48	3 +	5·0904	0·9637	4·1267	23·35^{2}	18·93^{1}	10·90^{4}	10·87^{1}	—0·03^{3}
32	2·48	4½ —	5·1732	0·9795	4·1937	23·35^{6}	18·93^{4}	10·90^{5}		—0·03^{4}
33	0·02	4 +	4·7425	0·8485	3·8940	21·79^{0}	17·89^{2}	10·24^{9}	10·26^{3}	+0·01^{4}
34	0·02	4½ +	5·5216	0·9885	4·5331	21·80^{7}	17·90^{3}	10·25^{6}		+0·00^{7}

Diese mit Hinsicht auf die später zu erörternden kalorimetrischen Bestimmungen ziemlich hohe Temperatur hat den Vorteil, dass sie einer ziemlich hohen Sättigungskonzentration entspricht. Es liessen sich also

Lösungen über ein grösseres Konzentrationsintervall untersuchen und dies ist bei der Bestimmung der fiktiven Volumveränderung sowie auch bei der der fiktiven Lösungswärme von grosser Bedeutung.

33. Zur Berechnung des Temperaturkoeffizienten kann man zwei verschiedenen Wegen folgen. In erster Linie können wir eine empirische Gleichung aufstellen, die innerhalb des untersuchten Temperaturintervalls die beobachteten Konzentrationen als Funktion der Temperatur darstellt.

Durch Differentiierung dieser Gleichung lässt sich dann der gesuchte Wert für 30.00° feststellen.

Der zweite Weg kann hierin bestehen, dass wir versuchen, für den Temperaturkoeffizienten als Funktion der Temperatur eine Gleichung aufzustellen, indem wir aus den Beobachtungen zunächst den Temperaturkoeffizienten für bestimmte Temperaturintervalle ableiten.

34. Was nun das erste Verfahren betrifft, so erfordert dieses zunächst eine brauchbare Interpolationsgleichung.

Vorausgeschickt sei, dass es sich hier nicht darum handelt, zu untersuchen, welche Gleichung theoretisch die ganze Schmelzkurve (Löslichkeitskurve) am genauesten darstellt. Dann müssten wir zur Prüfung einer derartigen Gleichung über Löslichkeitsbestimmungen verfügen können, die sich über ein weit grösseres Intervall, besonders nach der Seite des Schmelzpunktes des festen Stoffes hin, erstrecken. Ausserdem aber wird sich zeigen, dass es möglich ist, eine theoretisch richtige Gleichung aufzustellen, die gewissen einschränkenden Bedingungen Genüge leistet, welche man aber im Lichte der später zu erörternden Bestimmungen der Lösungswärme einzuführen nicht berechtigt war. Und dennoch stellt diese Gleichung innerhalb der Versuchsfehler die Löslichkeit als Funktion der Temperatur richtig dar. Ausserdem stimmt der aus dieser Gleichung abgeleitete Temperaturkoeffizient gut überein mit einem auf völlig anderem empirischen Wege abgeleiteten. Wir haben unseren Zweck hier denn auch ebenso gut erreicht, als durch Verwendung einer theoretisch vielleicht richtigeren Formel, die aber, je nachdem bei ihrer Ableitung eine geringere Zahl Bedingungen vernachlässigt wird, vielleicht mehr Konstanten enthält, was an sich einen besseren Anschluss an die experimentell ermittelten Werte zufolge hat.

35. Von J. D. van der Waals Sr.[1]) ist für das Lösungsgleichgewicht eine allgemeingültige Gleichung gegeben worden; eliminiert

[1]) Verslagen Kon. Akademie v. Wetenschappen te Amsterdam, 28. Febr. 1885, S. 337.

man den Dampfdruck der gesättigten Lösung aus dieser Formel[1]), was sich aber nur dann auf einfache Weise ausführen lässt, falls sich auf den Dampf über der Lösung die Gasgesetze anwenden lassen, so entsteht die Gleichung:

$$\left(\frac{\partial l.x}{\partial T}\right)_\pi = -\frac{Q}{RT^2(1-x)\left(\frac{\partial l.p}{\partial x}\right)_T},$$

die unter der genannten Voraussetzung allgemein gültig ist.

Hierin bedeutet x die Konzentration der gelösten Substanz in Molen ausgedrückt, wenn die Summe der Anzahl Molen Lösungsmittel + gelöster Substanz gleich Eins gesetzt wird; T ist die absolute Versuchstemperatur, π der äussere Druck auf der Lösung, p der Dampfdruck der bei der Versuchstemperatur gesättigten Lösung und Q die fiktive (theoretische) Lösungswärme mit entgegengesetztem Vorzeichen, d. h. die Wärmetönung, die auftritt, falls man in einer unbegrenzten Menge der bei T^0 gesättigten Lösung ein Mol Substanz auflöst.

Diese Gleichung lässt sich nur dann integrieren, wenn bekannt ist, in welcher Weise Q von T und x abhängt, sowie p von x. Dies dürfte auch wohl der Grund sein, dass diese Gleichung nicht so sehr die allgemeine Aufmerksamkeit auf sich gelenkt hat und dass die Entwicklung unserer Kenntnisse über die Schmelz-(Löslichkeits)kurve einem anderen Wege gefolgt ist.

36. Von van 't Hoff[2]) wurde die Gleichung:

$$\frac{dl.x}{dT} = \frac{Q}{RT^2}.$$

abgeleitet, in der x die Konzentration in Molekularprozenten bedeutet, während Q die Lösungswärme darstellt, falls x einen geringen Wert hat.

37. Einen ähnlichen Ausdruck, in weniger einfacher Gestalt, verdanken wir Le Chatelier[3]); derselbe wählte eine von Kirchhoff[4]) herrührende Formel als Ausgangspunkt, die für die Dampfdruckänderung einer gesättigten Lösung mit der Temperatur gilt. Einige Jahre später leitete[5]) er, fast gleichzeitig mit Schröder[6]), diese Gleichung auch für

---

[1]) Vgl. V. Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, Leipzig 1907, S. 49.

[2]) Kongl. Svenska Vet. Akad. Handl. **21**, 17 (1886); Arch. Néerl. **20**, **55** (1886); Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 481 (1887).

[3]) Compt. rend. **100**, 50, 441 (1885).

[4]) Pogg. Ann. **103**, 200 (1858).

[5]) Compt. rend. **118**, 638 (1894).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 449 (1893).

den Fall ab, dass x einen grösseren Wert besitzt, wobei angenommen wird, dass für die betreffende Lösung das Raoultsche Gesetz[1]) gilt.

Schröder hat auch als erster darauf hingewiesen, dass dies am ehesten bei denjenigen organischen Systemen zutreffen wird, für welche die Mischungswärme und die Volumänderung, auf beide Komponenten im flüssigen Zustande bezogen, wenig oder nicht von Null verschieden sind.

38. Die Darlegungen von Dahms[2]) und von van Laar[3]) auf allgemein thermodynamischen Grundsätzen fussend, haben dann noch schärfer gezeigt, welchen Bedingungen die Grössen in der Gleichung:

$$l.x = \frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)$$

entsprechen müssen.

Diese Gleichung lässt sich bekanntlich durch Integration aus dem Ausdruck $\frac{dl.x}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$ ableiten, für den Fall, dass Q unabhängig ist von der Konzentration und der Temperatur. Aber nicht nur muss dieser Bedingung Genüge geleistet werden, es ist auch die Konzentration x zu bestimmen als das Verhältnis zwischen der Anzahl Molen gelöster Substanz und der Summe der Anzahl Mole von jener und des Lösungsmittels.

Dies ist indes nur dann möglich, falls weder Konzentrationsänderung noch Änderung der Temperatur eine Assoziation eines der Komponenten oder auch Bildung von Additionsprodukten zur Folge haben. Schliesslich aber darf der sich abscheidende Stoff Mischkristallbildung nicht aufweisen.

Ist nun die fiktive Lösungswärme der ganzen Kurve entlang der Schmelzwärme zwar gleich, diese aber in erster Annäherung linear mit der Temperatur veränderlich, also:

$$Q = Q_0 + aT$$

als Folge der Differenz zwischen den spezifischen Wärmen der gelösten Substanz und ihrer Schmelze, so nimmt die Gleichung $\frac{dl.x}{aT} = \frac{Q}{RT^2}$ die Form an:

$$\frac{d.lx}{dT} = \frac{Q_0 + aT}{RT^2},$$

somit:

---

[1]) Compt. rend. 101, 1430 (1885); Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 253 (1888)

[2]) Wied. Ann. 64, 507 (1898).

[3]) Archives Néerland. [2] 8, 264 (1903).

$$l \,.\, x = \frac{Q_0}{RT} + \frac{a}{R} l \,.\, T + C,$$

oder, im allgemeinen:

$$l \,.\, x = A + Bl \,.\, T + \frac{C}{T} \,. \quad (1)$$

Ist die fiktive Lösungswärme eine Funktion der Konzentration, nicht aber eine solche der Temperatur, so erhält die Gleichung eine ganz andere Form, die von van Laar abgeleitet wurde mit Hilfe des thermodynamischen Potentials, unter Benutzung der Theorie von van der Waals Sr. über den gegenseitigen Einfluss von zwei Komponenten. Im einfachsten Fall lässt sich diese Gleichung in folgende Form bringen:

$$l \,.\, x = \frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) - \frac{\alpha (1-x)^2}{RT_0} \,. \quad (2)$$

T_0 ist darin die Schmelztemperatur des festen Stoffes, α eine Funktion der van der Waalsschen Konstanten der beiden Komponenten.

39. Eine vorläufige Berechnung führte uns dazu, zunächst Gleichung (1) zu benutzen; dabei fanden wir für A, B bzw. C die Werte 6·70820; 1966·18 bzw. 22·879, so dass die Gleichung folgende Form annimmt:

$$\log x = 6{\cdot}70820 + \frac{1966{\cdot}18}{T} + 22{\cdot}879 \log \frac{T}{1000} \,. \quad (3)$$

Hierin ist x die Anzahl Mole fester Substanz auf 100 Mole Lösung. Die mittels dieser Gleichung berechneten Werte sind in Kolumne 10 der Tabelle 2 verzeichnet.

40. Es gelingt nicht auf dem gewöhnlichen Wege mittels der Methode der kleinsten Quadrate diese Gleichung abzuleiten, weil die Normalgleichungen sich als fast identisch herausstellten. Deshalb wurde zunächst eine Gleichung aufgestellt durch Benutzung von drei beobachteten Werten von x bei bekannter Temperatur. Sodann wurden die Differenzen ermittelt zwischen den nach dieser Gleichung berechneten Werten und den gefundenen, und schliesslich wurden durch Änderung der Konstanten A, B und C diese Differenzen möglichst verkleinert.

Statt Gleichung (3) können wir schreiben:

$$l \,.\, x = 15{\cdot}4461 + \frac{4527{\cdot}3}{T} + 22{\cdot}879\, l \cdot \frac{T}{1000},$$

so dass:

$$\frac{dl \,.\, x}{dT} = -\frac{4527{\cdot}3}{T^2} + \frac{22{\cdot}879}{T} \,.$$

Für $t = 30{\cdot}00^0$, also $T = 303{\cdot}09$ findet man:

$$\frac{dl.x}{dT} = 0{\cdot}02620.$$

Setzen wir für die Konzentration bei $30{\cdot}00^0$ den Wert 21·59 ein (vgl. Kolumne 9, Tabelle 2), so ergibt sich:

$$\frac{dx}{dT} = \frac{x dl.x}{dT} = 0{\cdot}5657 \frac{\text{Molekular-}^0/_0}{\text{Grad}}.$$

41. Wir wollen uns nunmehr dem oben (S. 403) genannten zweiten Verfahren zuwenden. Um den Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit direkt aus den Löslichkeitsdaten abzuleiten, führen wir zunächst die Begriffe des „mittleren" und „wahren" Temperaturkoeffizienten ein.

Nennen wir die Sättigungskonzentration bei der Temperatur t_1 x_1, die bei der Temperatur t_2 x_2, so stellt $\frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$ den mittleren Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit dar in dem Intervall $t_2 - t_1$, während $\frac{dx}{dt}$ bei jeder Temperatur t den wahren Temperaturkoeffizienten bestimmt. Diese Definitionen[1]) sind denen für die mittlere spezifische Wärme, und für die mittlere Kompressibilität an die Seite zu stellen. Auch hier lässt sich leicht der Zusammenhang zwischen dem mittleren und dem wahren Temperaturkoeffizienten ableiten, so dass, falls:

$$\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right)_{\text{mittl.}} = a + bt + dt^2$$

gegeben ist, sich hieraus:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{wahr}} = a + 2bt + 3dt^2$$

finden lässt.

Als Temperatur, von welcher an wir den mittleren Temperaturkoeffizienten bestimmen wollen, können wir natürlich jede beliebige wählen. Auf den ersten Blick scheint $30{\cdot}00^0$ hier angemessen zu sein, weil in diesem Falle:

$$\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right)_{\text{mittl.}} = \left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{wahr}}$$

für $30{\cdot}00^0$ gilt.

Bei Verwendung der Methode der kleinsten Quadrate wird die Berechnung indes viel einfacher, falls man $17{\cdot}50^0$ als Ausgangspunkt für den mittleren Temperaturkoeffizienten wählt, da die Temperaturen, bei

[1]) Vgl. z. B. O. Sackur, Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik. Berlin 1912, S. 17.

welchen wir x bestimmt haben, eine arithmetische Reihe bilden, mit 17·50° als mittleren Term. Es ist aber der Tatsache Rechnung zu tragen, dass, falls man annimmt, dass sämtliche Löslichkeitsbestimmungen dieselbe Genauigkeit besitzen, der mittlere Temperaturkoeffizient einen um so geringeren Fehler aufweisen wird, je nachdem das Temperaturintervall, auf welches derselbe sich bezieht, ein grösseres ist. Zu beiden Seiten von 17·50° stehen diese Temperaturdifferenzen zueinander im Verhältnis wie 1 : 2 : 3 ... 7; dies ist somit auch das Verhältnis zwischen den wahrscheinlichen Fehlern der mittleren Temperaturkoeffizienten.

Es entstehen somit, falls dieser Koeffizient mittels einer quadratischen Gleichung dargestellt wird, vierzehn Gleichungen von der Form:

$$\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right)_{\text{mittl.}} = a + bt + dt^2$$

mit regelmässig steigendem Gewicht. Die Bestimmungen bei 2·48 und 0·02° sind auf 2·50 und 0·00° reduziert, ehe sie zur Berechnung benutzt wurden. Ferner ist zur Vereinfachung der Berechnung das Intervall 2·50° als Einheit gewählt, also:

$$t' = \frac{t}{2\cdot5};$$

infolge dieser Wahl nimmt die Gleichung eine etwas andere Form an.

Der mittlere Temperaturkoeffizient, ausgedrückt in Molekularprozenten pro Grad, lässt sich nunmehr durch folgende Gleichung darstellen:

$$2\cdot5\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right)_{\text{mittl.}} = 0\cdot9787 + 0\cdot03607\left(\frac{t}{2\cdot5}\right) + 0\cdot0009843\left(\frac{t}{2\cdot5}\right)^2.$$

Die Werte des mittleren Temperaturkoeffizienten mittels dieser Gleichung berechnet, sowie die hieraus abgeleiteten Werte der Löslichkeit sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Auch die nach diesem Verfahren berechneten Löslichkeitswerte stimmen somit gut mit den gefundenen Werten überein. Tatsächlich geht diese Methode darauf hinaus, dass für die Löslichkeit selbst eine Gleichung dritten Grades nach der Temperatur aufgestellt wurde, also:

$$x = c + at + bt^2 + dt^3,$$

denn in diesem Falle ist:

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{wahr}} = a + 2bt + 3dt^2,$$

und hieraus ergibt sich:

$$\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right)_{\text{mittl.}} = a + bt + dt.$$

Die Integrationskonstante C lässt sich berechnen aus der bei einer bekannten Temperatur gegebenen Löslichkeit, bei der Berechnung hier somit aus der bei 17·50°.

Aus der numerischen Gleichung folgt nunmehr für den wahren Temperaturkoeffizienten:

$$2{\cdot}5\left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{wahr}} = 0{\cdot}9787 + 0{\cdot}07214\left(\frac{t}{2{\cdot}5}\right) + 0{\cdot}002953\left(\frac{t}{2{\cdot}5}\right)^2.$$

Für 30.00° findet man:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{30.00^0} = \mathbf{0{\cdot}5653}\,\frac{\text{Molekular-}\%}{\text{Grad}}.$$

Gibt man sämtlichen Gleichungen gleiches Gewicht, so wird:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{30.00^0} = 0{\cdot}5656$$

und wählt man 30·00° als Ausgangspunkt, so ist:

$$\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right)_{\text{mittl.}} = \left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{wahr}} = 0{\cdot}5669.$$

Tabelle 3.

Temperatur in Grad	Konzentration x in Molen festen Stoffes pro 100 Molen Lösung	Mittlerer Temperaturkoeffizient zwischen 17·50° und t^0 ($\times 2^1/_2$)		Konzentration x ber.	Berechnet — Gefunden in $^1/_{100}$ %
		gef.	ber.		
35·00	24·622	+ 1·279	+ 1·279	24·625	+ 0·3
32·50	23·068	+ 1·233	+ 1·230	23·053	— 1·5
30·00	21·588	+ 1·184	+ 1·184	21·587	— 0·1
27·50	20·227	+ 1·139	+ 1·139	20·224	— 0·3
25·00	18·948	+ 1·093	+ 1·096	18·956	+ 0·8
22·50	17·757	+ 1·044	+ 1·055	17·778	+ 2·1
20·00	16·680	+ 1·011	+ 1·016	16·685	+ 0·5
17·50	15·669	—	—	—	—
15·00	14·727	— 0·942	— 0·944	14·725	— 0·2
12·50	13·844	— 0·912	— 0·910	13·848	+ 0·4
10·00	13·016	— 0·884	— 0·879	13·031	+ 1·5
7·50	12·244	— 0·856	— 0·850	12·265	+ 2·1
5·00	11·547	— 0·824	— 0·823	11·554	+ 0·7
2·50	10·909	— 0·793	— 0·798	10·883	— 2·6
0·00	10·248	— 0·774	— 0·774	10·248	+ 0·0

Berechnet man die wahrscheinlichen Fehler der Koeffizienten a, b und d der Gleichung $\left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{wahr}} = a + bt + dt^2$, so erhält man einen Eindruck von der Genauigkeit der für 30·00° abgeleiteten Zahl. Man

findet ± 0.0007, so dass wir schliesslich für den Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit bei 30·00° den Wert:

$$0.5653 \pm 0.0007$$

erhalten, ausgedrückt in Molen festen Stoffes pro 100 Mol Lösung pro Grad.

42. Es dürfte hier am Platze sein, noch einen anderen Weg anzudeuten, der dazu führen kann, die Interpolationsformel, mittels der sich irgendeine Grösse aus einer Anzahl von Beobachtungen ableiten lässt, zu variieren, ohne dass dies eine ganz neue Berechnung erfordert.

Falls sich die Konzentration einer Lösung (in unserem Falle von *m*-Dinitrobenzol in Äthylazetat) als Funktion irgendeiner beliebig Veränderlichen (z. B. von Druck, Temperatur usw.) darstellen lässt durch eine quadratische Gleichung:

$$c = a + by + dy^2, \qquad \text{(A)}$$

in welcher c die Konzentration bedeutet, ausgedrückt in Grammen festen Stoffes pro 100 g Lösung, so können wir die Abhängigkeit der Konzentration x (jetzt ausgedrückt in Molekularprozenten) von der Veränderlichen y aus obiger Gleichung finden, falls die Beziehung zwischen c und x bekannt ist.

Diese wird dargestellt durch die Gleichung:

$$\frac{x}{100} = \frac{cM_e}{cM_e + (100 - c)M_s}, \qquad \text{(B)}$$

wenn wir M_e und M_s das Molekulargewicht des Esters, bzw. das des festen Stoffes nennen.

Substituiert man (A) in (B), so ergibt sich:

$$\frac{x}{100} = \frac{(a + by + dy^2)M_e}{(a + by + dy^2)M_e + 100M_s - (a + by + dy^2)M_s},$$

oder, nach dem Zusammenziehen der Konstanten:

$$\frac{x}{100} = \frac{p + qy + ry^2}{s + ty + vy^2}. \qquad \text{(C)}$$

Wir ersehen hieraus, dass, falls die **Gewichtskonzentration** quadratisch abhängig ist von einer gewissen unabhängig Veränderlichen, die **molekulare** Konzentration von dieser in ganz anderer Weise abhängt. Bestimmen wir aus (A) den Wert von $\frac{dc}{dy}$ und aus (C) den von $\frac{dx}{dy}$, so finden wir:

$$\frac{dc}{dy} = \frac{dc}{dx} \cdot \frac{dx}{dy};$$

$\frac{dc}{dx}$ lässt sich aus (B) ermitteln.

Obwohl sich nun die Gleichung (C) niemals mit mathematischer Genauigkeit in eine solche von der Form:

$$\frac{x}{100} = \alpha + \beta y + \gamma y^2$$

transformieren lässt, können wir, angesichts der Tatsache, dass die Gleichung (A) unter keinen Umständen absolut genaue Beobachtungsresultate darzustellen vermag, mit demselben Rechte damit anfangen, dass wir eine Gleichung:

$$x = \alpha + \beta y + \gamma y^2 \tag{D}$$

aufstellen und deren Koeffizienten α, β und γ aus den Beobachtungen derart berechnen, dass diese Gleichung sich denselben so gut wie möglich anschliesst. Es wird in der Praxis sehr häufig vorkommen, dass die nämlichen Versuchsresultate sich mit gleicher Genauigkeit durch die Gleichung:

$$c = a + by + dy^2 \tag{A}$$

als durch den Ausdruck:

$$x = \alpha + \beta y + \gamma y^2 \tag{D}$$

darstellen lassen. Dabei wird sich dann aber herausstellen, dass die Differenzen zwischen den beobachteten Werten und denen, die nach (A) berechnet wurden — für denselben Wert von y — nicht dieselben sind als die, welche mittels (D) berechnet wurden.

Wird aus (A) und (D) der Wert von $\frac{dc}{dy}$, bzw. derjenige von $\frac{dx}{dy}$ abgeleitet, so wird sich gleichfalls herausstellen, dass beim Substituieren ihrer numerischen Werte in der Beziehung:

$$\frac{dc}{dy} = \frac{dc}{dx} \cdot \frac{dx}{dy}$$

der hieraus gefundene Wert von $\frac{dc}{dx}$ nicht vollkommen mit dem von $\frac{dc}{dx}$ aus (B) berechnet, übereinstimmt.

Die Verwendung von zwei Gleichungen derselben Form (hier quadratisch), die aber für zwei verschiedene abhängig Veränderliche aufgestellt wurde, welche indes in bekannter Weise unter sich zusammenhängen, kann die Wahl von Gleichungen verschiedener Form, z. B. (A) und (C) für dieselbe abhängig Veränderliche gewissermassen ersetzen. Der grosse Vorteil liegt indes in der Tatsache, dass die Berechnung der Koeffizienten α, β und γ nach der Methode der kleinsten Quadrate eine sehr einfache wird, wenn zunächst die Koeffizienten a, b, d

nach demselben Verfahren festgestellt werden. Es ändern sich ja in den Gleichungen, aus denen die Normalgleichungen abzuleiten sind, nur die bekannten Termen (d. i. also die Konzentration).

Die nämlichen Betrachtungen lassen sich auch anstellen, falls nicht die Konzentration die abhängig Veränderliche, sondern die unabhängig Veränderliche ist. Dieser Fall kann z. B. eintreten, wenn man das spezifische, bzw. das Molekularvolumen einer Lösung als Funktion der Konzentration darzustellen beabsichtigt, also, wenn:

$$V_x = \alpha + \beta x + \gamma x^2,$$

eventuell auch: $v_c = a + bc + dc^2$

gesetzt wird.

43. Auch den wahren Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit, der in Gewichtsprozenten ausgedrückt war, haben wir aus dem mittleren abgeleitet. Dabei wurde derselbe Weg eingeschlagen, den wir befolgten, als es sich darum handelte, die Resultate der Löslichkeitsbestimmungen zu benutzen, die in Molekularprozenten ausgedrückt waren.

Für den oben erwähnten, mittleren Temperaturkoeffizienten lässt sich folgende Gleichung ableiten:

$$2{\cdot}5\left(\frac{\Delta c}{\Delta t}\right)_{\text{mittl.}} = 1{\cdot}4317 + 0{\cdot}04050\left(\frac{t}{2{\cdot}5}\right) + 0{\cdot}0006774\left(\frac{t}{2{\cdot}5}\right)^2.$$

Tabelle 4 enthält die gefundenen und die mittels dieser Gleichung berechneten Werte des mittleren Temperaturkoeffizienten. Dieselbe enthält gleichfalls den berechneten Wert der Löslichkeit, der mittels des berechneten, mittleren Temperaturkoeffizienten festgestellt wurde. Sämtliche Werte sind hier in Gewichtsprozenten ausgedrückt.

Auch in diesem Fall können wir die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Werten der Löslichkeit sehr befriedigend nennen. (Vgl. Tabelle 4, Kolumne 6.)

Aus unserer letzten Gleichung ergibt sich für den wahren Temperaturkoeffizienten:

$$2{\cdot}5\left(\frac{dc}{dt}\right)_{\text{wahr}} = 1{\cdot}4317 + 0{\cdot}0809\left(\frac{t}{2{\cdot}5}\right) + 0{\cdot}002032\left(\frac{t}{2{\cdot}5}\right)^2.$$

Für 30·00° findet man:

$$\mathbf{0{\cdot}755 \pm 0{\cdot}001}\ \frac{\text{Gramm pro 100 g Lösung}}{\text{Grad}}.$$

Rechnet man diesen Wert um auf Molekularprozente durch Multiplikation mit dem Werte von:

$$\left(\frac{dx}{dc}\right)_{30{\cdot}00^0},$$

der aus der Beziehung (B) abgeleitet ist, so findet man:

$$0{\cdot}5660 \pm 0{\cdot}0008,$$

also in bester Übereinstimmung mit den auf S. 410 gefundenen Werten.

Tabelle 4.

Temperatur in Grad	Konzentration c in Gramm festen Stoffes pro 100 g Lösung	Mittlerer Temperaturkoeffizient zwischen 17·50° und t^0 ($\times 2^1/_2$)		Konzentration c berechnet	Berechnet — Gefunden in $^1/_{100}$ %
		gef.	ber.		
35·00	38·397	+ 1·746	+ 1·748	38·415	+ 1·8
32·50	36·394	+ 1·703	+ 1·699	36·371	— 2·3
30·00	34·440	+ 1·653	+ 1·651	34·432	— 0·8
27·50	32·608	+ 1·608	+ 1·604	32·594	— 1·4
25·00	30·845	+ 1·557	+ 1·560	30·857	+ 0·9
22·50	29·178	+ 1·501	+ 1·515	29·207	+ 2·9
20·00	27·641	+ 1·465	+ 1·473	27·649	+ 0·8
17·50	26·176	—	—	—	—
15·00	24·787	— 1·389	— 1·392	24·784	— 0·3
12·50	23·467	— 1·354	— 1·353	23·469	+ 0·2
10·00	22·213	— 1·321	— 1·317	22·224	+ 1·1
7·50	21·025	— 1·288	— 1·281	21·054	+ 2·9
5·00	19·943	— 1·246	— 1·246	19·945	+ 0·2
2·50	18·940	— 1·206	— 1·213	18·898	— 4·2
0·00	17·890	— 1·184	— 1·181	17·906	+ 1·6

Bestimmung des Druckkoeffizienten der Löslichkeit.

A. Ältere Untersuchungen.

44. Dass die Löslichkeit von Stoffen bei gegebener Temperatur eine Funktion des äusseren Druckes ist, haben bereits die qualitativen Untersuchungen von Favre[1]), Moeller[2]), Sorby[3]), Braun[4]), sowie die von von Stackelberg[5]) bewiesen. Für eine Übersicht über die von diesen Forschern benutzten Methoden und die erhaltenen Resultate verweisen wir auf unsere früheren Mitteilungen[6]).

Die quantitative Behandlung dieses Problems ist erst möglich geworden, seitdem Ernst Cohen und Sinnige sowie Ernst Cohen, Katsuji Inouye und Euwen Methoden beschrieben haben, die uns instand setzen, die Löslichkeit eines Stoffes bei hohem Druck (und gegebener Temperatur) mit derselben Genauigkeit zu ermitteln, wie bei 1 Atm. Druck.

---

[1]) Compt. rend. **51**, 827, 1027 (1862).
[2]) Pogg. Ann. **117**, 386 (1862).
[3]) Proc. Roy. Soc. London **12**, 538 (1863); Phil. Mag. (4) **27**, 145 (1864).
[4]) Wied. Ann. **30**, 250 (1887); Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 258 (1887).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 337 (1896).
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 432 (1909); **69**, 102 (1909); **75**, 257 (1911).

Von Ernst Cohen und Sinnige ist ferner die Löslichkeit des $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ sowie die des $ZnSO_4 . 7 H_2O$ sowohl direkt wie auf elektromotorischem Wege bei verschiedenen Drucken ermittelt, wobei eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den nach den verschiedenen Verfahren bestimmten Werten erzielt wurde. Die direkten Bestimmungen wurden damals ausgeführt in einem speziell dafür konstruierten Apparat. Das Lösungsmittel wurde in Berührung mit dem festen Stoffe unter Druck gerührt, wodurch eine der Fehlerquellen, die sich bei den älteren Untersuchungen geltend machten, vermieden wurde.

Nach eingetretener Sättigung wurde die betreffende Lösung schnell in einer speziell dazu verfertigten Pipette gesammelt, wobei ein Verschieben des Lösungsgleichgewichts nicht eintrat. Der Druck auf die Lösung wurde durch ziemlich dickflüssiges Mineralöl vermittelt; obwohl dasselbe direkt mit der Lösung in Berührung war, gab dies hier, wo es sich ausschliesslich um wässerige Lösungen handelte, zu Fehlern nicht Anlass.

45. Wo es sich bei der vorliegenden Untersuchung um Lösungen organischer Stoffe in organischen Medien handelt, war die Möglichkeit ins Auge zu fassen, dass während der Manipulationen, die nach dem Ablassen des Druckes nötig sind zur Vorbereitung der Lösungen für die Analyse, eine Verschiebung des Gleichgewichts eintritt. Dieser Fall kann hier um so leichter eintreten, als wir für die von uns benutzten Stoffe, in Zusammenhang mit den später auszuführenden kalorischen Bestimmungen, solche gewählt hatten, die eine grosse Lösungsgeschwindigkeit besitzen. Direkte Berührung zwischen dem Öl, das als Druckflüssigkeit benutzt wurde, und den zu untersuchenden Lösungen war hier auf alle Fälle auszuschliessen. Ein Quecksilberverschluss hätte hier Abhilfe bringen können, aber dieser wäre dann so anzubringen, dass doch in der Lösung gerührt werden könnte.

46. Unsere Untersuchungen waren gerade an diesem Punkte angelangt, als eine Arbeit von Herbert F. Sill[1]) erschien, in welcher ein neues Verfahren zur Bestimmung der Löslichkeit von Stoffen unter hohem Druck beschrieben wurde. Da dasselbe die beiden oben genannten Schwierigkeiten in glücklichster Weise umgeht, so haben wir einen Apparat benutzt, der nur in einigen Punkten von dem Sillschen abweicht. Die betreffenden Änderungen, die wir lieber nicht angebracht hätten, wurden ausgeführt im Zusammenhang mit der schwierigen Beschaffung gewisser Materialien infolge des Krieges. Die Be-

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 2632 (1916).

schreibung des Apparates wird sogleich gegeben werden. Hier sei noch bemerkt, dass die vor einigen Jahren erschienene Arbeit von H. Pitschel[1]), der aus Messungen (unter Druck) des elektrischen Leitvermögens gesättigter wässeriger Lösungen einige qualitative Folgerungen über den Druckeinfluss auf die Löslichkeit zog, hier weiter ausser Betracht gelassen werden kann.

B. Die benutzten Apparate.

1. Thermostat und Temperaturregulierung.

47. Die Kompressionsschüttelbombe (K. S.), in der sich die gesättigten Lösungen unter Druck herstellen liessen, war in einem grösseren, kupfernen Thermostaten aufgestellt, dessen horizontaler Querschnitt die Form eines Rechtecks hatte. Die kurzen Seiten waren abgerundet. Höhe, Breite und grösste Länge betrugen 65, bzw. 30 und 85 cm. Da die Versuche bei relativ hoher Temperatur (30°) ausgeführt wurden, benutzten wir ein dünnflüssiges Mineralöl, das Dämpfe nicht entwickelte. Ein Hahn am unteren Ende des Behälters ermöglichte es, das Öl, wenn nötig, abzuzapfen. Das ganze war, zur Isolierung von der Umgebung, in einem Holzkasten eingebaut; der Zwischenraum zwischen dem Thermostaten und dem Kasten betrug etwa 10 cm. Derselbe war mit trocknem Sägemehl ausgefüllt. Durch Auflegen eines doppelwandigen, aus zwei Teilen verfertigten Holzdeckels, liess sich der Thermostat oben abschliessen. In diesem Deckel befinden sich fünf Bohrungen sowie ein Schlitz, in die zwei Thermometer, der Thermoregulator, die zugehörige Glühlampe, die Stange *LT*, die die K. S. trägt, bzw. die Stange *M* durchliessen (siehe Fig. 3). Während der Versuche rührte die K. S. infolge ihrer Bewegung das Öl im Thermostaten.

Dessen Temperatur liess sich mittels eines in $^1/_{100}{}^0$ geteilten Beckmannthermometers kontrollieren; ein zweites Thermometer, in 0·1° geteilt, liess sich an einer anderen Stelle, wo der Deckel durchbohrt war, in das Öl senken; so wurde festgestellt, dass überall innerhalb $^1/_{100}{}^0$ die Temperatur die gleiche war. Diese wurde in engen Grenzen mittels eines elektrischen Regulators konstant gehalten.

48. Die Wirkung dieses Apparates möge an Hand der Fig. 2 hier kurz beschrieben werden.

In Fig. 2 ist nur die Glühlampe abgebildet, die als Wärmequelle verwendet wurde, sowie der elektrische Kontakt (neben den beiden Thermometern). Fig. 2 stellt die Gesamtschaltung dar. *R* ist ein mit

---

[1]) Dissertation, Leipzig 1916.

Quecksilber gefülltes Gefäss, das an einer schweren Eisenstange befestigt ist, die an der Decke des Arbeitszimmers aufgeschraubt ist.

Fig. 2.

Diese Vorrichtung hat den Zweck, der Übertragung von Erschütterungen des Thermostaten auf *R* vorzubeugen, da solche eine genaue Temperaturregulierung illusorisch machen würden.

Steigt bei bestimmter Temperatur das Quecksilber in dem langen Kapillarrohr so hoch, dass der Quecksilbermeniskus einen in das Rohr eingesenkten Platindraht erreicht, so bildet sich ein Stromkreis, in dem ausser zwei Akkumulatoren und das Quecksilber in *R* auch ein Relais 1 aufgenommen ist. Die Tiefe, bis zu welcher der Platindraht in die Kapillare reicht, lässt sich mittels einer Klemme regulieren, die auf einer Schraube ruht. Der geringe Gang dieser Schraube ermöglicht eine sehr genaue Einstellung des Platindrahts. Die Schraube ruht auf dem oberen Rande der Kapillare. Der so erzeugte Strom durchläuft im Relais 1 den Elektromagneten E', dessen Widerstand so gross gewählt ist, dass die Stromstärke nicht mehr als 10 Milliampère (bei 4 Volt Spannung) beträgt. Die Benutzung eines so schwachen Stromes beugt dem Verschmieren des Quecksilbermeniskus vor. Grobe Störungen, die bei vielen anderen Konstruktionen eintreten, werden in dieser Weise vermieden.

Beim Schliessen des Stromes zieht E' den Anker L' an; infolgedessen gerät S' in Bewegung und hiermit der gabelförmige Platindraht *Pt*, der nunmehr die Verbindung zwischen zwei kleinen Quecksilbernäpfen *Hg* herstellt. Dadurch wird ein zweiter Stromkreis geschlossen, in welchem sich das Relais 2 befindet. *L* wird von *Ps* angezogen, und infolgedessen der Kontakthebel *S* gehoben. Auf diesem befindet sich der Kohlestift *K*; der Kontakt zwischen *K* und der Drosselspule *B*, die sich mit der Glühlampe in dem Hauptstrom befindet, wird unterbrochen, womit das Erwärmen des Thermostaten aufhört. Hat letzterer sich wieder um ein Geringes abgekühlt, so ist das Quecksilber in der Kapillare soweit gefallen, dass der Kontakt dort unterbrochen wird; die beiden Relais E' und *E* unterbrechen, bzw. schliessen ihre Stromkreise und die Lampe tritt wieder in Wirkung.

2. Die Kompressionsschaukelbombe (K. S.). Fig. 3.

49. Diese, welche, wie oben (S. 414) gesagt, in ihren Hauptzügen dem Sillschen Apparate nachgebildet ist, besteht aus einem U-förmig gebogenen Stahlrohr (*ABCD*), dessen Schenkel unter einem Winkel von 120° divergieren. Die Bombe wurde aus einem Rohr angefertigt, das 3 cm stark und 50 cm lang war. Von beiden Enden aus war es über eine Länge von 20 cm ausgebohrt. Das Lumen der Bohrung betrug 1 cm. Im mittleren Teil, an der Stelle, wo später die Biegung angebracht wurde, war das Lumen der Bohrung 5 mm. Die beiden Enden des Rohres waren an der Innenseite konisch abgedreht; auf der Aussenseite befand sich ein Schraubgewinde, auf welches die Muttern G_1 und G_2 passten.

Das Stahlrohr F, das an seinem unteren Ende auf der Aussenseite gleichfalls konisch abgedreht war, trug unmittelbar über dem konischen Ende einen Kragen. Man setzt F auf A und schraubt die Mutter G_1 über A. Dadurch wird F gegen A gezogen und es entsteht eine Verbindung dieser beiden Teile, die Flüssigkeit nicht durchlässt.

Das Rohr E' war in der nämlichen Weise mittels G_2 auf D geschraubt. Der Hahn K ist mit dem Rohr O mittels einer Schraubenmutter verbunden; G_3 verbindet in gleicher Weise E und S. Der genannte Hahn, sowie die übrigen Hähne der Druckpumpe [siehe Fig. 5, Piezochemische Studien I[1])], die in der Figur nicht abgebildet sind, waren Hochdruckhähne. Dieselben sind derart konstruiert, dass beim vorsichtigen Öffnen die Flüssigkeit aus der Bombe auch bei den höchsten Drucken nur langsam ausfliessen kann.

Zur Vermeidung des Eindringens von Öl aus dem Thermostaten in O während des Schüttelns wurde O mit einem Kautschukrohr verschlossen, in welches ein Glasstab geschoben war. Sodann wurde in derselben Weise wie bei den Löslichkeitsversuchen (S. 400) eine Glaskappe über das Kautschukrohr gestülpt, das der Berührung desselben mit dem Öl des Thermostaten vorbeugte.

An E' war eine Kapillare E aus Kupfer gelötet, die mittels der Schraubenmutter G_3 mit der ebenfalls aus Kupfer gefertigten Druckspirale SS verbunden war, die zur Druckpumpe führte. Herrn Kollegen Siertsema in Delft, der die Liebenswürdigkeit hatte, uns das Kapillarrohr, welches zur Herstellung der Spirale SS nötig war, zur Verfügung zu stellen, sprechen wir dafür auch an dieser Stelle unseren besten Dank aus.

Diese Kupferkapillare hatte ein inneres Lumen von 1 mm und die gleiche Wandstärke. Es ergab sich, dass dieselbe imstande war, einen Druck von etwa 800 Atm. während kurzer Zeit auszuhalten. Wir arbeiteten dementsprechend zunächst bei Drucken bis 500 Atm., versuchten später auch bei 750 Atm. einen Versuch auszuführen, der indes scheiterte, da das Rohr EE' nach einigen Stunden zersprang.

Die K. S. war mit vier Schrauben zwischen zwei Eisenplatten P eingeklemmt. Das Ganze war bei T drehbar um eine Achse, die senkrecht zur Zeichenfläche steht. Die Platten P wurden derart von der Achse durchsetzt, dass das ungleiche Gewicht der beiden Schenkel kompensiert wurde, während wir durch Eingiessen von Blei zwischen den Platten P erzielten, dass der Schwerpunkt des Ganzen unterhalb des Drehpunktes von T fiel.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 1 (1909).

Fig. 3.

Die Spirale *SS* wurde in eine flache Metallschachtel gelegt, die derart an die Wand des Thermostaten gelötet wurde, dass der Mittelpunkt

der Spirale gerade mit der Verlängerung der Achse T zusammenfiel. Das Kapillarrohr war in diesem Mittelpunkte gradwinklig in die Höhe gebogen, lief somit über eine gewisse Distanz in der Verlängerung der Achse, war dann wieder im geraden Winkel umgebogen und führte so nach G_3.

Schaukelt die Bombe um ihre Achse hin und her, so dreht sich derjenige Teil der Kapillare, der in der Verlängerung der Achse T liegt. Diese Drehung wird von der Spirale SS aufgefangen, die sich infolgedessen wie eine Uhrfeder spannt bzw. entspannt. Durch Verwendung recht vieler Windungen geht dies sehr leicht, was sich schon daraus ergibt, dass bereits das Gewicht G_3 für sich in der gezeichneten Lage, in welcher also die Spirale nicht gespannt ist, eine Senkung von G_3 über wenigstens 90° hervorruft.

Die genannte Achse bei T war auf ein Rohr L geschraubt, das etwas unterhalb der Stelle, die in der Figur mit L angedeutet ist, auf ein anderes Rohr gesetzt war, in einer Richtung, die 180° mit der der Achse T differierte. Das letztgenannte Rohr war gradwinklig nach unten gebogen (HH') und liess sich über eine in der Figur gestrichelt gezeichnete Röhre schieben, die an der Aussenseite des Thermostats aufgestellt war. Diese Vorrichtung setzte uns instand, durch Ziehen an dem Stahldraht R (das 25-Kilogewicht kompensierte das Gewicht der Schaukelbombe fast völlig) die Stange L mit der Schaukelbombe aus dem Thermostaten in die Höhe zu ziehen und, nachdem das Ganze um HH' über 180° gedreht war, den Apparat zu senken. Zuvor hatte man G_3 von der Spirale gelöst, und waren die Schrauben bei H und H' gelöst, damit sich HH' über die gestrichelt gezeichnete Röhre schieben liess. Nach dem Senken fiel dann die Bombe mit den Platten P gerade zwischen die Backen des Schraubstocks V.

In unserer Figur ist deutlichkeitshalber die Schaukelbombe in etwas in die Höhe gezogener Lage gezeichnet. Tatsächlich darf G_3 dann nicht mehr E und S verbinden. Handelt es sich um einen wirklichen Versuch (die Bombe befindet sich dann im Thermostaten), so wird L so lange gesenkt, bis H neben dem Schraubstock auf der Tischfläche steht; sodann wurden die Schrauben H und H' festgezogen. Die Glaskappe auf O kommt dann in dem gezeichneten höchsten Stand, den O beim Schaukeln erreicht, noch nicht in die Oberfläche des Öls.

Ein Heissluftmotor von Heinrici-Zwickau versetzt die Scheibe N in Drehung, die diese Bewegung mittels der Stangen M und JJ in eine schaukelnde Bewegung umsetzt. Mehrere Öffnungen in der Stange M setzten uns instand, die Tiefe der Schaukelbewegung beliebig zu regulieren.

3. Piezostat und Manometer.

50. Der Piezostat, der den hohen Druck erzeugt und während unbestimmter Zeit konstant hält, ist ausführlich von Ernst Cohen und de Boer beschrieben [vgl. Piezochemische Studien IX[1])]. Wir können uns somit an dieser Stelle darauf beschränken, nur diejenigen Punkte zu erörtern, in welchen hier Abweichungen vorliegen.

Die Kapillare *S* wurde auf die Druckleitung angeschlossen, in der mittels des Piezostaten konstanter Druck erzeugt wurde. Da unsere Versuche nur bis 500 Atm. gehen konnten (vgl. S. 418) und sich bei einigen vorläufigen Versuchen herausgestellt hatte, dass der Einfluss des Druckes in unserem Falle ein so grosser ist, dass derselbe, wenn möglich, bis auf 1 Atm. konstant zu halten war, wählten wir für die Messung des Druckes ein Instrument, das sich im Intervall 0—500 kg/qcm, also etwa 0—480 Atm. verwenden liess. Die zugehörige Skala des Manometers wurde durch eine auf photographischem Wege reproduzierte ersetzt, deren kleinste Teilung 1 kg/qcm entsprach, so dass sich bequem $^1/_2$ Atm. ablesen liess.

Obwohl das Manometer sehr empfindlich war, trat der Piezostat während eines Versuches nur selten in Wirkung, infolge der äusserst geringen Lecke im Apparat. Auch spielte der elektrische Kontakt am Manometer sehr genau ein, so dass der Piezostat bereits zu arbeiten anfing, wenn die Druckänderung nur etwa $^1/_2$ Atm. betrug. Kam der Elektromotor dann in Gang, so war der Druck in wenigen Augenblicken wieder reguliert, d. h. infolge der Geschwindigkeit, die der Motor erhalten hatte, stieg der Druck gewöhnlich auf einen $\pm\, ^1/_2$ Atm. zu hohen Wert.

4. Die Druckwage.

51. Dieselbe ist bereits in unseren Piezochemischen Studien V[2]) ausführlich beschrieben[3]). Mittels dieser ist es möglich, den manometrisch bestimmten Druck auf einen absoluten zu reduzieren.

Das Verhältnis der „funktionellen Querschnitte" unserer Druckwage und derjenigen des van der Waals-Fonds zu Amsterdam ist von Frau E. J. Hoogenboom-Smid[4]) ermittelt worden. Während dasselbe nach Angabe der Fabrikanten beider Instrumente, der Firma Schäffer & Budenberg in Magdeburg-Buckau, den Wert 4 haben sollte, wurde es bis etwa 900 Atm. Druck zu 3·994 gefunden. Falls somit beide Wagen

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 32 (1913).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 1 (1910).

[3]) Vgl. auch K. W. Walstra, Dissertation Amsterdam, 1914.

[4]) Versl. Kon. Akad. v. Wet. **25**, 553 (1916).

nicht denselben prozentischen Fehler in ihrem funktionellen Querschnitt aufweisen, dürfen wir schliessen, dass die Messung des Druckes bei unserer Untersuchung in absolutem Mass ausgeführt wurde.

Die Abweichung des gefundenen Verhältnisses vom Sollwerte 4 kann hier ausser Betracht gelassen werden, da diese bei den höchsten, von uns verwendeten Drucken (480 Atm.) nur etwas mehr als $^1/_2$ Atm. betrug und diese Unsicherheit entspricht der Genauigkeit unserer Druckmessungen. Wollte man übrigens die genannte Abweichung in Rechnung ziehen, so müsste bekannt sein, auf Rechnung welcher der beiden funktionellen Querschnitte diese Abweichung zu setzen wäre. Für Drucke zwischen 20 und 100 Atm. liegt die Möglichkeit vor, sich hierüber zu orientieren, da die Amsterdamer Wage von C. A. Crommelin und Fräul. E. J. Smid[1]) mit dem offenen Manometer von Kamerlingh-Onnes zu Leiden verglichen wurde. Dabei ergab sich, dass der funktionelle Querschnitt der Amsterdamer Wage ein wenig von dem Drucke abhängig ist und den Wert 1·003 besass. Das geringe Druckintervall, über welches sich der Vergleich erstreckt, setzt uns indes ausserstand, für die höheren Drucke einen Schluss zu ziehen.

52. Das von uns benutzte Manometer, obwohl seit längerer Zeit im van 't Hoff-Laboratorium vorhanden, war noch niemals benutzt worden. Dies dürfte die Tatsache erklären, dass sich bei der Eichung vor und nach der ersten Reihe Bestimmungen eine Differenz von 12 Atm. ergab. Wir haben deshalb während der folgenden Reihen das Manometer stets nach jeden zwei Bestimmungen geeicht. Dabei ergab sich, dass bei der zweiten Serie noch eine geringe Änderung auftrat, bei der dritten jedoch nicht mehr. Tabelle 5 enthält die Ergebnisse der Eichungen.

Tabelle 5.

Eichung des Manometers Nr. 3978375 mittels der Druckwage.

Druckwage Atm.	Reihe I		Reihe II			Reihe III			
	14. Mai 1917	5. Juni 1917	7. Juni 1917	11. Juni 1917	18. Juni 1917	25. Juni 1917	29. Juni 1917	2. Juli 1917	4. Juli 1917
100	102^5	111^5	97 [3])	95	93^5	95	94	94	94
220	227	240	223^5	222	221	221^5	221	221	220
300	312^5	324^5	310	307^5	306	306^5	307	306	305^5
380	394^5	407	392^5	390	389	389	389	389	388^5
480	496	487^5 [2])	494	491^5	490^5	490	491	490	490

[1]) Versl. Kon. Akad. v. Wet. **24**, 358 (1915). Drud. Ann. **51**, 621 (1916).

[2]) Verglichen mit 460 Atm. auf der Druckwage.

[3]) Nach der ersten Reihe war der Zeiger des Manometers entfernt und später wieder in etwas anderer Lage aufgelötet worden.

53. Schliesslich sei noch folgendes bemerkt: Der ganze Apparat zeigte nur sehr geringe Lecke; dies wurde um so weniger erwartet, als die Schaukelbombe eine grössere Anzahl konischer Kuppelungen enthält (G_1, G_2, G_3, sowie noch eine vierte, nicht in der Figur angegebene, dort wo S aus dem Thermostaten heraustritt). Dennoch lagen zwei Umstände vor, die ein vorhandenes Leck sehr deutlich zutage hätten treten lassen, und zwar das geringe Gesamtvolumen des Hohlraumes der Schaukelbombe, sowie die hohe Empfindlichkeit des Manometers.

Bei einem speziell dazu ausgeführten Versuch ergab sich, dass, wenn der Apparat über Nacht sich selbst überlassen wurde, ohne Einschaltung des Piezostaten, der Druck in der Schaukelbombe von 500 bis ca. 490 kg/qcm gefallen war. Es ist dann auch der ganz ausserordentlich sorgfältigen Ausführung sämtlicher Teile des Apparates zuzuschreiben, dass sich mit demselben vorzügliche Resultate erzielen liessen.

Der ganze Apparat sowie auch der Thermostat wurde im van 't Hoff-Laboratorium unter Leitung unseres Chefmechanikers Herrn J. W. de Groot gebaut, dem wir auch an dieser Stelle unseren Dank für die darauf verwendete Sorgfalt aussprechen möchten.

C. Die Arbeitsmethode.

54. Bevor wir zur Beschreibung unserer definitiven Arbeitsmethode übergehen, wollen wir kurz den Weg andeuten, den wir zurückzulegen hatten, um zu dieser Methode zu gelangen. Es ist ja auch wichtig, anzugeben, in welcher Weise ein bestimmtes Resultat sich nicht erreichen lässt, da sich hieraus nützliche Fingerzeige ergeben.

Unsere vorläufigen Bestimmungen der Löslichkeit unter Druck wurden stets bei 480 Atm. ausgeführt. Anfangs bereitete das geringe Lumen von AB uns grosse Schwierigkeiten beim Füllen des Apparates. Als sich noch nicht herausgestellt hatte, dass die Löslichkeit unter Druck eine geringere ist als bei 1 Atm., brachten wir in das Rohr AB, nachdem in BC Quecksilber gegeben war (während der Vorbereitung war die Schaukelbombe in dem Schraubstock eingeklemmt), eine bei 30° gesättigte Lösung von *m*-Dinitrobenzol in Äthylazetat, sowie einen gewissen Überschuss an fester Substanz.

Letztere wurde bei den ersten Versuchen in Pulverform, später in Form kleiner, sanft zusammengepresster Pastillen, ohne weiteres in AB oder in einem groben Netz aus Eisendraht auf das Quecksilber in die Lösung gebracht.

Es stellte sich alsbald heraus, dass keine dieser Methoden brauchbar

war, weil die feste Substanz in dem engen Rohre *AB* einen Pfropfen bildete, was zur Folge hatte, dass das Quecksilber während des Schaukelns der Bombe nicht hin und her floss, so dass die Lösung nicht gerührt wurde.

Auch bei anderen Messungen während unserer Untersuchung liess sich feststellen, dass, wie gross die Lösungsgeschwindigkeit des *m*-Dinitrobenzols im verwendeten Lösungsmittel auch sei — so dass das Lösungsgleichgewicht bei bewegter Lösung sehr schnell erreicht wird — das Gleichgewicht nur sehr langsam eintritt, wenn es ausschliesslich durch Diffusion zustande kommt.

Wir versuchten nunmehr das erwünschte Resultat zu erhalten, indem wir in die vorgewärmte Schaukelbombe *AB* eine bei etwa 35° gesättigte Lösung gaben; es stellte sich heraus, dass, nachdem der Druck während einiger Zeit gewirkt hatte, die Konzentration der Lösung von 62 auf etwa 40% (ausgedrückt in Gramm pro 100 g Lösungsmittel) zurückgegangen war. Nachdem der Apparat geöffnet war, fanden wir, dass der Überschuss des festen Stoffes sich in Form schöner, langer Kristalle abgesetzt hatte, die sich über die ganze Länge von *AB* erstreckten, den Durchschnitt des Rohres indes nicht ganz ausfüllten.

Um sicher zu sein, dass in dieser Weise das Lösungsgleichgewicht sich tatsächlich erreichen lässt, haben wir zwei Bestimmungen ausgeführt, beide bei 220 Atm. Bei der ersten benutzten wir eine bei 30° und 1 Atm. gesättigte Lösung, die somit bei derselben Temperatur und 220 Atm. stark übersättigt war. Im zweiten Versuch verwendeten wir die nämliche Lösung, hielten den Druck jedoch zunächst während einiger Stunden auf 480 Atm., wobei eine grössere Menge fester Substanz auskristallisieren musste, und erniedrigten sodann den Druck auf 220 Atm., so dass jetzt wieder feste Substanz von der Lösung aufgenommen werden musste.

Das Resultat dieser Bestimmungen (vgl. über die Technik derselben S. 427) war folgendes:

Bei Verwendung übersättigter Lösung: 47·15%,
„ „ ungesättigter „ : 47·18 „ .

Die Übereinstimmung ist eine sehr zufriedenstellende, um so mehr, als der Versuch mit der übersättigten Lösung den niedrigeren Wert liefert. Das zuletzt beschriebene Verfahren hat aber den Nachteil, dass der Teil der Lösung, der sich in dem oberen Teil von *AB* befindet, und welcher somit beim Zapfen der Analysenflüssigkeit zuerst aus *K* tritt, nicht genügend geschüttelt ist und infolgedessen nicht ganz gesättigt, so dass nur der zuletzt gezapfte Teil der Lösung eine richtige

Zahl liefert. Bringt man dagegen die Lösung sofort unter den definitiven Druck, so ergibt sich, dass die verschiedenen, *AB* entnommenen Schichten, die nämliche Konzentration besitzen. Dementsprechend haben wir, nachdem sich aus obigem Versuch ergeben hatte, dass sich nach beiden Verfahren das Gleichgewicht erreichen lässt, den Versuch stets so eingerichtet, dass man von einer übersättigten Lösung ausging. Dieses Verfahren, welches zum Ablassen der Lösung etwa eine Viertelstunde erfordert, lässt sich nur bei grösster Sorgfalt seitens der beiden Experimentatoren durchführen, wie bei der definitiven Arbeitsmethode noch näher ausgeführt werden wird. Wir haben deshalb noch versucht, auf völlig anderem Wege ein befriedigendes Resultat zu erzielen und zwar folgenderweise. Nachdem die Schaukelbombe genügend lange in Bewegung gewesen ist, lässt man den Druck schnell ab und presst die Lösung möglichst geschwind unter Verwendung der Handdruckpumpe durch den Hahn *K*. Dieses Verfahren misslang völlig. Als Konzentration der drei Teile der Lösung, die unmittelbar nacheinander der Bombe entnommen wurden, fanden wir:

44·06, 46·20, bzw. 49·46%,

während die Löslichkeit bei dem hier benutzten Druck (480 Atm.) nur 42% beträgt.

Die Erklärung dieses Ergebnisses liegt auf der Hand: Unter Druck hat sich aus der Lösung eine gewisse Menge fester Substanz daraus gebildet. Die beim Öffnen des Hahnes daran vorbeiströmende Flüssigkeit bringt infolge der grossen Auflösungsgeschwindigkeit wieder einen grossen Teil dieser festen Substanz in Lösung. Offenbar ist die Konzentration des zuletzt gezapften Teiles der Lösung, der während des Ausfliessens über die grössere Distanz mit dem festen Stoffe in Berührung gewesen ist, am stärksten gestiegen. Dieses Verfahren führte also nicht zum Zweck.

55. Wir wollen nunmehr in kurzen Zügen den Gang eines definitiven Versuches beschreiben, und nehmen an, wir hätten den Apparat nach Reinigung neben dem Thermostaten in den Schraubstock *V* vor uns eingeklemmt.

Man stellt die Schaukelbombe so auf, dass der Kanal *AB* senkrecht steht. (Die Schraube G_1 sowie der Hahn *K* mit seinen Ansätzen sind noch nicht mit *AB* verbunden.)

In *ABCD* wird soviel reines Quecksilber gegeben, dass dieses etwa $^1/_2$ cm höher steht als die Verjüngung bei *B*. Handelt es sich darum, einen Versuch bei einem Druck unter 300 Atm. auszuführen, so nimmt man die Bombe aus dem Schraubstock heraus, und taucht dieselbe so

tief in das Öl des Thermostaten, dass letzteres noch nicht bis A reicht. Nachdem der Apparat in dieser Weise vorgewärmt ist, zieht man die K. S. in die Höhe und klemmt sie wieder in V ein. In dieser Weise wird dem Auskristallisieren der Lösung, die man nunmehr in AB gibt, vorgebeugt.

Diese Lösung ist durch Schütteln in einem Thermostaten bei einer solchen Temperatur gesättigt, dass sie bei 30° und dem später in der K. S. zu erreichenden Druck stark übersättigt ist. Deshalb soll bei Versuchen unterhalb 300 Atm. die in AB zu gebende Lösung bei Atmosphärendruck und 30·0° ungefähr gesättigt sein. Diese Lösung würde aber in einem nicht vorgewärmten Apparat eine so grosse Menge fester Substanz absetzen, dass sie auch unter Druck noch ungesättigt sein würde.

Handelt es sich um eine Bestimmung bei Drucken oberhalb 300 Atm., so kann man die — in diesem Falle weniger konzentrierte — Lösung sofort in die K. S. geben, ohne dieselbe vorzuwärmen. Nachdem AB gefüllt ist, setzt man K auf A. Die Rohre A und F bleiben stets mit K verbunden. Sodann schraubt man G_1 zunächst mit der Hand, dann mit einem grösseren Schlüssel fest. Zuvor hat man in F einen Eisendraht gesteckt, der die Kapillare fast über deren ganze Länge ausfüllt, so dass darin nur ein sehr geringer Raum für die Lösung übrig bleibt.

Das Rad W mit dem hiermit verbundenen Stift werden aus dem Hahn herausgeschraubt und entfernt, sowie auch die Mutter, die dem Stifte zur Führung dient (in der Figur zwischen den Buchstaben K und W). Bringt man das Auge nunmehr an die Stelle, wo sich in der Figur W befindet, so gelingt es, die Stelle zu sehen, wo F in K mündet. Man bringt (indem man senkrecht zu JJ schräg nach unten drückt) die K. S., nachdem V gelöst ist, in eine schräge Lage, so dass die Lösung gerade bei der Öffnung von F zum Vorschein tritt. Der Schraubstock wird wieder vorsichtig angesetzt, worauf man W nebst Schraubenmutter wieder an Ort und Stelle bringt. Sodann wird W mit der Hand so lange gedreht, bis K verschlossen ist. In dieser Weise erreicht man, dass die Lösung genau bis zum Hahn steht, und Luft in diesem Teil des Apparates nicht vorhanden ist. Das Rohr O füllt man mit einem stärkeren Eisendraht völlig aus, schliesst O mit einen kurzen Kautschukrohr, in welches ein kurzer Glasstab gesteckt wird, und schiebt über das Ganze die Glaskappe.

Die K. S. wird nun derart in V eingeklemmt, dass CD vertikal steht. Man füllt CD soweit mit Quecksilber, bis dieses 1 cm unter dem

Rande (D) steht. Auf das Quecksilber gibt man Öl, füllt damit gleichfalls EE' und schraubt EE' mittels G_2 auf D.

Nunmehr entfernen wir den Apparat aus dem Schraubstock, verbinden M mit J und N, schieben den Apparat empor und drehen ihn über 180° um die Stange herum, die in HH' schiebt. Infolge dieser Manipulationen hängt die K. S. jetzt über der Mitte des Thermostaten. Man lässt dieselbe darauf soweit herunter, bis der Kragen H neben dem Schraubstock auf dem Tische ruht.

Mit der Handpumpe wird jetzt solange gepumpt, bis Öl aus der Spirale G zum Vorschein tritt; man verbindet E mittels G_3 mit dem geraden Stück der Spirale S und kontrolliert den richtigen Schluss sämtlicher Verbindungen und Hähne, indem man den Apparat mit der Handpumpe unter Druck setzt. Mittels dieser Pumpe, bzw. durch Einschrauben des Druckrades der Hochdruckpumpe, bringt man den Apparat auf den erwünschten Druck und schaltet den Piezostaten ein, so dass dieser Druck konstant gehalten wird.

Den Heissluftmotor, der N in Drehung versetzt, bringt man in Gang, womit das Schaukeln der Bombe einen Anfang nimmt. Die Geschwindigkeit war bei unseren definitiven Versuchen etwa dreissigmal pro Minute, wobei AB in seiner tiefsten Lage fast horizontal lag. Die Bewegung in der Lösung wurde dann durch das Hin- und Herfliessen des Quecksilbers bei B bewirkt.

56. So wurde dann die Lösung bei konstanter Temperatur und konstantem Druck geschüttelt. Meist führten wir die obenbeschriebenen Vorbereitungen am Nachmittag aus, abends wurde kontrolliert, ob alles in guter Ordnung war, während dann am nächsten Morgen die Lösung der Bombe entnommen wurde. Ein einziges Mal setzten wir das Schütteln nur während einiger Stunden fort; dabei stellte sich heraus, dass auch nach dieser viel kürzeren Zeit das Gleichgewicht bereits erreicht war. (Vgl. S. 400.)

57. Sollte die Lösung der Bombe entnommen werden für die Analyse, so verfuhren wir folgenderweise: Nachdem der Motor zum Stillstand gebracht war, lösten wir die Verbindung zwischen M und N und zogen M soweit empor, dass der Kork bei O sich gerade über dem Öl im Thermostaten befand. Über diesen Kork stülpten wir eine kleine Wanne (Flasche mit abgesprengtem Boden), in welcher das später beim Zapfen aus O hervortretende Quecksilber gesammelt wurde, damit es nicht in den Thermostaten geriet. Man entfernt die Glaskappe und den Kautschukverschluss und setzt mittels einer Kautschukverbindung auf O ein gerades Glasrohr (Lumen 0·5 cm). Dieses Rohr, das etwa 2 ccm

Lösung aufnehmen konnte, war zuvor im Trockenschrank auf etwa 30° angewärmt. Eine flache Eisenstange, auf welcher sich zwei Erhöhungen befinden, steckt man in das Rad *W* und öffnet damit sehr vorsichtig den Hahn *K*, indem man auf das Ende der Stange mit einem Holzhammer leise klopft. Zu gleicher Zeit beobachtete ein zweiter Experimentator das Manometer und sorgte dafür, dass der Druck während des Ausfliessens der Lösung aus *O* nicht grössere Schwankungen als etwa 5 Atm. erfuhr. Zu diesem Zwecke drehte er das Druckrad der Druckpumpe stets derart, dass soviel Öl nachgeliefert wurde als der bei *O* ausgeflossenen Lösung entsprach.

Das Öffnen des Hahnes *K* gelang uns, speziell zu Anfang der Versuche, nicht stets in der erwünschten Weise. Hat das Klopfen mit dem Hammer nicht sofort eine Bewegung des Manometerzeigers zur Folge, so ist man leicht geneigt etwas stärker zu klopfen, mit der fatalen Folge, dass der Hahn zu weit geöffnet wird. Infolgedessen strömt dann die Lösung so schnell aus, dass die Pipette manchmal von *O* losgerissen wird, oder, falls dieses nicht geschieht, es doch für den zweiten Experimentator nicht möglich ist, das Druckrad so schnell zu drehen, dass dies das Ausströmen kompensiert. Nach einiger Übung gelingt es indes, das Klopfen so regelmässig zu gestalten, dass der Versuch glatt verläuft. Man sammelt zunächst etwas mehr als 2 ccm in dem Glasrohr, die man als Vorlauf betrachtet. Dieser wird nicht analysiert. Den weiteren Inhalt der Bombe sammelt man in drei der oben (S. 398) beschriebenen Pipetten, und zwar in Mengen von 3 bis 4 ccm. Auch diese Pipetten waren auf etwa 30° vorgewärmt.

In dieser Weise vorgehend, gelingt es die Lösung aus der Bombe in völlig klarem Zustande zu erhalten. Sobald aus *O* Quecksilber tritt, wird *K* geschlossen. Wird der Stahlzylinder der Druckpumpe mittels des Druckrades ganz in die Pumpe hineingeschraubt, so entsprach dies einem bei *O* ausströmenden Volumen von 8 ccm gesättigter Lösung. Man schliesst nun den Hahn *K*, sowie den Hahn, der sich zwischen der K. S. und der Druckpumpe befindet, schraubt das Druckrad ganz zurück, bringt den Druck mittels der Handpumpe wieder auf den ursprünglichen Betrag, stellt die Verbindung zwischen der K. S. und der Druckpumpe wieder her, öffnet *K* und lässt eine neue Menge gesättigter Lösung in die Pipette hinübertreten.

Durch Vergleich der Konzentrationen der drei gesondert gesammelten Teile der Lösung ist es möglich, die Homogenität derselben zu kontrollieren.

Nachdem die Pipetten mit Inhalt gewogen waren, wurde letzterer in der oben (S. 401) beschriebenen Weise der Analyse unterworfen.

58. Sobald die Lösungen sich in den Kölbchen im Exsikkator befanden, wandte man sich wieder der K. S. zu und bereitete diese für den nächsten Versuch vor.

Zu diesem Zwecke wird G_3 gelöst, man zieht den Apparat aus den Thermostaten, lässt das Öl abtropfen, bringt die K. S. in den Schraubstock *V* und reinigt *ABCD*, indem man mit Äther getränkte Baumwollbausche durch die Bombe zieht. Auch der Hahn *K*, sowie die Rohre *F* und *O* werden in dieser Weise gereinigt.

D. Die Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen und die Berechnung des Druckkoeffizienten.

59. In der beschriebenen Art und Weise wurden drei Versuchsreihen ausgeführt. Es mögen hier einige allgemeine Bemerkungen vorausgeschickt werden. Die Messungen bei 100 Atm. sind weniger genau als die übrigen. Bei diesem Druck ist die Feder des Manometers nur schwach gespannt, so dass der Zeiger mit geringer Kraft auf den elektrischen Kontakt drückte; infolgedessen nimmt der Druck in der K. S. etwas mehr ab als sonst, bevor der Piezostat den Druck wieder herstellt. Ausserdem aber ist bei diesem Druck vorsichtiges Öffnen des Hahnes *K* beim Abzapfen der Lösung sehr schwierig, weil der ziemlich geringe Druck von 100 Atm. die Lösung nicht so leicht durch den Hahn drückt. Öffnet man den Hahn etwas mehr, so dreht sich dieser so leicht, dass der geeignetste Stand sich nicht mehr gut einhalten lässt. Manchmal öffnet sich der Hahn selbst soweit, dass sich das Ausströmen der Lösung nicht mehr durch den zweiten Experimentator mittels des Druckrades kompensieren lässt. In diesem Fall strömt die Lösung aus unter einem Drucke, der geringer ist als der Gleichgewichtsdruck; sie findet dann Gelegenheit, in der K. S. eine neue Menge fester Substanz aufzunehmen. In der ersten Versuchsreihe waren die betreffenden Drucke nicht mit genügender Genauigkeit ermittelt worden. Beim Eichen des Manometers vor und nach dieser Reihe fanden wir eine Differenz von 12 Atm. (Vgl. S. 422.) Dieser Änderung wurde Rechnung getragen, indem wir bei jeder folgenden Bestimmung eine proportional grössere Korrektion anbrachten, wobei also die Annahme gemacht wurde, dass das Instrument sich in regelmässiger Weise geändert hatte.

W i r h a b e n i n d e s d i e s e R e i h e n u r a l s e i n e o r i e n t i e r e n d e b e t r a c h t e n z u m ü s s e n g e g l a u b t. Während der zweiten und dritten Versuchsreihe wurde das Manometer fortlaufend geeicht. Änderungen zeigte es jetzt nicht mehr.

Zwecks Vereinfachung der späteren Berechnungen haben wir das

Mittel der Konzentrationen der zwei oder drei Teile, in welchen die Lösung der Bombe entnommen wurde, mittels des abgerundeten Druckkoeffizienten auf folgende, abgerundeten Werte des Druckes umgerechnet:

100, 220, 300, 380 und 480 Atm.

Als Konzentration beim Drucke Null ist der Wert 52·54 (g pro 100 g Lösungsmittel) in Rechnung gezogen.

Von den so gefundenen mittleren Konzentrationen bei demselben Druck in den drei Reihen wurde dann das Mittel genommen. Dabei haben wir der zweiten und dritten Reihe je ein dreimal so grosses Gewicht beigelegt als der ersten (orientierenden). Sodann wurde dieses Mittel umgerechnet auf Konzentrationen, ausgedrückt in Gewichtsprozenten bzw. Molekularprozenten der Lösung. Tabelle 6 enthält die Resultate der drei Versuchsreihen, während Tabelle 7 diese Ergebnisse zusammenfasst und den Anschluss der Mittelwerte an die berechneten dartut.

60. Gerade so wie bei der Berechnung des Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit (S. 401) können wir uns hier bei der Wahl einer geeigneten Interpolationsformel leiten lassen von theoretischen Überlegungen, oder wir können eine rein empirische Gleichung benutzen. Aus der Gleichung (S. 404):

$$\left(\frac{\partial l.x}{\partial T}\right)_\pi = -\frac{Q}{RT^2(1-x)\left(\frac{\partial l.p}{\partial x}\right)_T} \tag{1}$$

und der Braunschen Gleichung:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_\pi : \left(\frac{\partial x}{\partial \pi}\right)_T = -\frac{Q}{T\Delta V}$$

ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial l.x}{\partial \pi}\right)_T = \frac{\Delta V}{RT(1-x)\left(\frac{\partial l.p}{\partial x}\right)_T}. \tag{2}$$

Diese Gleichung ist richtig, sofern der Beziehung (1) allgemeine Gültigkeit zukommt, bei deren Ableitung vorausgesetzt wurde, dass sich auf den Dampf über der Lösung die Gesetze der idealen Gase anwenden lässt. Diese Formel lässt sich in eine einfachere Form bringen, falls der Dampfdruck der Lösung dem Raoultschen Gesetze folgt. Dann ist, falls die feste Substanz einen merklichen Dampfdruck nicht aufweist:

$$p = P_0(1-x);$$

hierin ist P_0 der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels bei der Temperatur T.

Tabelle 6.

Druck während des Versuches in Atm.	Konzentration der sukzessive gezapften Teile der Lösung in g pro 100 g Lösungsmittel	Mittlere Konzentration	Abgerundeter Druck	Konzentration, umgerechnet auf diesen Druck
0		52·54	0	52·54
	Orientierende Reihe.			
94	50·09 50·10	50·09^5	100	49·97
216	47·14^5 47·13 47·16	47·14^5	220	47·06
292	45·57 45·57	45·57	300	45·39
370	43·91 43·88	43·89^5	380	43·69
478	42·08^5 42·02 42·07	42·06	480	42·02
	Zweite Reihe.			
99	50·16 50·16[1])	50·16	100	50·14
220^5	47·11 47·12	47·11^5	220	47·13
305	45·32 45·34 45·30	45·32	300	45·43
380^5	43·80 43·83	43·81^5	380	43·82^5
480	42·01 41·93^5 42·04^5	42·00	480	42·00
	Dritte Reihe.			
100	49·97 49·95^5 50·03^5	49·99	100	49·99
220	47·14 47·16	47·15	220	47·15
305	45·27 45·28^5 45·30	45·28^5	300	45·39
380	43·72 43·75 43·80	43·76	380	43·76
482^5	41·92 41·89 41·90	41·90	480	41·95

Tabelle 7.

Druck in Atm.	Löslichkeit (gefunden) in g pro 100 g Lösungsmittel			Mittel	Konzentration in g pro 100 g Lösung		Berechnet — Gefunden in $^1/_{100}$ %	Konzentration in Molen pro 100 Mol Lösung		Berechnet — Gefunden in $^1/_{100}$ %
	I	II	III		gef.	ber.		gef.	ber.	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	52·54	—	—	52·54	34·44^4	(33·44^4)	—	21·59^0	(21·59^0)	—
100	49·97	50·14	49·99	49·98	33·32^5	33·31^2	— 1·3	20·75^6	20·74^8	— 0·8
220	47·06	47·13	47·15	47·13	32·03^8	32·03^3	0·0	19·80^7	19·80^8	+ 0·1
300	45·39	45·43	45·39	45·41	31·23^0	31·22^9	— 0·1	19·22^4	19·22^2	— 0·2
380	43·69	43·82	43·76	43·78	30·45^0	30·46^2	+ 1·2	18·66^2	18·67^0	+ 0·8
480	42·02	42·00	41·95	41·98	29·56^7	29·55^8	— 0·9	18·03^3	18·02^8	— 0·5

Aus dieser Gleichung ergibt sich:

$$\frac{dl.p}{dx} = -\frac{1}{1-x}, \tag{3}$$

so dass (2) übergeht in:

$$\left(\frac{\partial l.x}{\partial \pi}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT}. \tag{4}$$

[1]) Bei dieser Bestimmung war der Hahn während des Ablassens der Lösung etwas zu weit geöffnet worden; infolgedessen war der Druck während einiger Augenblicke viel zu niedrig.

Es liesse sich also in erster Linie erwarten, dass die Ergebnisse von Bestimmungen der Löslichkeit als Funktion des Druckes, falls das untersuchte System aus Komponenten besteht, die sich normal verhalten, die Gleichung (4) bestätigen.

Diese Beziehung wurde in etwas anderer Form zuerst von C. M. Guldberg[1]), später aber unabhängig von diesem Forscher, auch von F. Braun[2]) sowie von J. J. Thomson[3]) abgeleitet. Man gelangt gleichfalls zu derselben, wenn man die allgemeine Gleichung, die die Gleichgewichtsverschiebung eines Systems infolge äusseren Druckes beschreibt[4]), auf eine gesättigte Lösung anwendet, oder wenn man mit van Laar[5]) die Theorie des thermodynamischen Potentials zum Ausgangspunkt wählt und die so erhaltene allgemeine Beziehung vereinfacht für den Fall, dass es sich um eine verdünnte Lösung handelt.

Für Lösungen von Elektrolyten nimmt, insofern die Gesetze der verdünnten Lösungen sich darauf anwenden lassen, die letzte Gleichung bekanntlich folgende Form an:

$$\left(\frac{\partial l.x}{d\pi}\right)_T = -\frac{\Delta V}{iRT},$$

worin i den sogenannten van 't Hoffschen Koeffizienten bedeutet.

Machen wir für einen Augenblick die Voraussetzung, dass auch für das System *m*-Dinitrobenzol—Äthylazetat die einfache Gleichung:

$$\left(\frac{\partial l.x}{d\pi}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT}$$

gilt, so muss noch, bevor man dieselbe integrieren kann, bekannt sein, in welcher Weise ΔV vom Drucke abhängt. Die Änderung von ΔV mit dem Drucke wird in Zusammenhang stehen mit der Differenz zwischen den Kompressibilitäten des festen Stoffes und der Lösung als Funktion ihrer Konzentration. Setzen wir in erster Annäherung ΔV linear veränderlich mit dem Drucke, so geht unsere Gleichung (4) über in:

$$\left(\frac{\partial l.x}{\partial\pi}\right)_T = -\frac{\Delta V_0 + K\pi}{RT},$$

woraus sich nach Integration ergibt:

---

[1]) Forhandlinger i Videnskabs. Selskabet, Christiania 1870, S. 1. Vgl. auch Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften **139**, speziell S. 62.

[2]) Sitz.-Ber. d. Kgl. Bayr. Akad. 3. Juli 1886; Wied. Ann. **30**, 250 (1887); Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 259 (1887).

[3]) Applications of dynamics to Physics and Chemistry. London 1888, S. 247.

[4]) Max Planck, Thermodynamik, 3. Aufl. Leipzig 1911. S. 235.

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 466 (1895); **18**, 345 (1895).

$$l.x = -\frac{\Delta V_0}{RT}\pi - \frac{K}{2RT}\pi^2 + C,$$

oder, ganz allgemein:

$$l.x = a + b\pi + d\pi^2 \quad (5)$$

61. Obwohl nun die später zu beschreibenden Beobachtungen (S. 459) darauf hinweisen, dass für unser System das **Raoult**sche Gesetz nicht gültig ist, so ergibt sich dennoch, dass ein Ausdruck von der Form unserer Gleichung (5) die Messungen in sehr befriedigender Weise darstellt.

Ebenso hat sich aber herausgestellt, dass Gleichungen von der Form:

$$x = f + g\pi + h\pi^2$$

und

$$c = k + l\pi + m\pi^2,$$

in welchen x bzw. c die Konzentration der Lösung bedeuten, ausgedrückt in Molen festen Stoffes pro 100 Mol Lösung, bzw. Gramm fester Substanz pro 100 g Lösung, die experimentellen Ergebnisse gleich gut beschreiben [1]).

Da es aber keineswegs auf der Hand liegt, später bei der Aufstellung empirischer Gleichungen, die das spezifische Volumen von Lösungen oder die Lösungswärme als Funktion der Konzentration darstellen sollen, Beziehungen zu verwenden, in denen der Logarithmus der Konzentration auftritt, so wollen wir uns hier darauf beschränken, die Gleichungen zu geben, die die Konzentration als solche enthalten als quadratische Funktion des Druckes.

Für diese Konzentration wählen wir dann sowohl die, welche in Gramm pro 100 g Lösung ausgedrückt ist, wie diejenige, die sich auf Mole pro 100 Mole Lösung bezieht. Bei der Ableitung von ΔV und Q werden wir später denn auch ausschliesslich diese beiden Konzentrationen benutzen.

In dieser Weise vorgehend wird es dann möglich sein, bei der Prüfung des **Braun**schen Gesetzes die vier Faktoren:

$$\left(\frac{\partial x}{dT}\right)_\pi; \left(\frac{\partial x}{\partial \pi}\right)_T, \Delta V \text{ sowie } Q$$

miteinander zu vergleichen, nachdem dieselben, was die ersteren betrifft, in derselben Konzentrationseinheit ausgedrückt sind, oder, im Falle der beiden anderen, diese berechnet sind, indem man in den Gleichungen, die dabei eine Rolle spielen, die nämliche Konzentrationseinheit benutzt.

[1]) Eine derartige Gleichung, in welcher die Konzentration in Gramm fester Substanz pro 100 g Lösungsmittel ausgedrückt war, haben wir bereits früher in unserer Mitteilung Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam **26**, 134 (1917) gegeben.

62. Nach der Methode der kleinsten Quadrate lässt sich folgende Gleichung ableiten:

$$x = 21{\cdot}590 - 0{\cdot}8678 \times 10^{-2}\pi + 0{\cdot}02615 \times 10^{-4}\pi^2.$$

Die mittels dieser Gleichung berechneten Werte, sowie die Differenzen zwischen diesen und den gefundenen Konzentrationen sind in Tabelle 7, Kolumne 10 und 11 verzeichnet.

Der Druckkoeffizient ist somit:

$$\frac{dx}{d\pi} = -0{\cdot}8678 \times 10^{-2} + 0{\cdot}0523 \times 10^{-4}\pi,$$

also bei 1 Atm. Druck:

$$\left(\frac{dx}{d\pi}\right)_{\pi=1} = 0{\cdot}00867 \; \frac{\text{Molekularprozent}}{\text{Atmosphären}}.$$

Obwohl nun bei einer so geringen Zahl von Gleichungen grosser Wert auf den mit diesem berechneten wahrscheinlichen Fehler nicht zu legen ist, haben wir dennoch die wahrscheinlichen Fehler der Koeffizienten von π und π^2 berechnet und mittels dieser den wahrscheinlichen Fehler des gesuchten Differentialquotienten. Man findet dann:

$$\left(\frac{dx}{d\pi}\right)_{\pi=1} = -\mathbf{0{\cdot}00867 \pm 0{\cdot}00003} \; \frac{\text{Molekularprozent}}{\text{Atmosphären}}.$$

Für die Gleichung, die die Konzentration in Gewichtsprozenten (c) als Funktion des Druckes darstellt, liefert die Berechnung:

$$c = 34{\cdot}444 - 1{\cdot}162 \times 10^{-2}\pi + 0{\cdot}03000 \times 10^{-4}\pi^2,$$

also:

$$\frac{dc}{d\pi} = -0{\cdot}01162 + 0{\cdot}0600 \times 10^{-4}\pi.$$

Trägt man den wahrscheinlichen Fehlern der Koeffizienten Rechnung, so liefert diese Gleichung für 1 Atm. Druck:

$$\left(\frac{dc}{d\pi}\right)_{\pi=1} = -\mathbf{0{\cdot}01161 \pm 0{\cdot}00005} \; \frac{\text{Gewichtsprozent}}{\text{Atmosphären}}.$$

63. Ermitteln wir den Wert von $\frac{dx}{dc}$ bei 30·00° und 1 Atm. Druck durch Differentiieren der Beziehung, die den Zusammenhang zwischen den beiden Konzentrationen x und c darstellt:

$$\frac{x}{100} = \frac{\frac{c}{M_s}}{\frac{c}{M_s} + \frac{100-c}{M_e}}$$

worin M_s und M_e das Molekulargewicht von *m*-Dinitrobenzol bzw. von Äthylazetat bedeutet, so lassen sich die beiden Ausdrücke:

$$\left(\frac{dc}{d\pi}\right)_{\pi=1} \text{ und } \left(\frac{dx}{d\pi}\right)_{\pi=1}$$

aufeinander umrechnen mit Hilfe der Beziehung:

$$\frac{dx}{d\pi} = \frac{dx}{dc}\,\frac{dc}{d\pi}.$$

In dieser Weise verfahrend, findet man:

$$\frac{dx}{d\pi} = -0{\cdot}01161 \times 0{\cdot}749^5 = -0{\cdot}00870\ \frac{\text{Molekularprozent}}{\text{Atmosphären}},$$

während auf direktem Wege für:

$$\frac{dx}{d\pi} \text{ gefunden war } -0{\cdot}00867\ \frac{\text{Molekularprozent}}{\text{Atmosphären}}.$$

Auch hier liegt eine sehr gute Übereinstimmung vor, die indes nicht vollkommen ist infolge der Benutzung der verschiedenen Interpolationsgleichungen.

64. Die Tabelle 6 zeigt aufs deutlichste, welch grossen Einfluss der Druck in dem hier untersuchten Falle auf die Löslichkeit ausübt.

Bei den Untersuchungen von Ernst Cohen und Sinnige[1]), sowie bei den vorigen von Ernst Cohen, Katsuji Inouye und Euwen[2]) hatte sich herausgestellt, dass in den von ihnen studierten Fällen dieser Einfluss ein geringer war. So fanden sie für die Löslichkeit, ausgedrückt in g fester Substanz pro 100 g Wasser bei 1 bzw. 1000 Atm. die folgenden Werte:

$CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$	76·80	und	78·73
$ZnSO_4 . 7\,H_2O$	57·95	„	57·55
$NaCl$	35·90	„	37·02
Mannit	20·66	„	21·40

während Sill[3]) für die Löslichkeit des $Ba(OH_2) . 8\,H_2O$ bei 1 bzw. 490 Atm. Druck gefunden hat:

$Ba(OH_2) . 8\,H_2O$ 9·05 und 10·33.

In unserem Falle ändert sich die Löslichkeit dagegen (in demselben Mass ausgedrückt) zwischen 0 und 480 Atm. Druck von

52·54 zu 41·98.

Wir werden später darlegen, welchen Ursachen dieser bedeutende Einfluss zuzuschreiben ist. Dann wird sich auch zeigen, dass der eigenartige Charakter sämtlicher, bisher nach dieser Richtung untersuchten

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 432 (1909); **69**, 102 (1909).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 257 (1911).
[3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 2632 (1916).

Systeme (speziell wässerige Lösungen von Elektrolyten, der Fall des Mannits ausgenommen) der Grund dafür ist, dass sich allgemein die Auffassung eingebürgert hat, dass äusserer gleichförmiger Druck nur einen sehr geringen Einfluss auf die Löslichkeit ausübt.

Bestimmung der fiktiven Volumänderung beim Lösungsvorgang.

A. Die Gleichung für die fiktive Volumänderung.

65. Wir haben uns nunmehr dem Problem der differentiellen Volumänderung der bei T^0 und 1 Atm. Druck gesättigten Lösung zuzuwenden.

In erster Linie handelt es sich darum, ein Verfahren ausfindig zu machen, das uns instand setzt, diese Grösse auszudrücken in solchen, die dem Versuch direkt zugänglich sind. Es tritt ja diese fiktive Volumänderung ein, falls ein Mol (bzw. 1 g) der festen Substanz in einer unendlich grossen Menge der bei T^0 und 1 Atm. Druck gesättigten Lösung aufgelöst wird. Dieselbe lässt sich also durch direkte Messung einer Volumänderung nur in einem ganz speziellen Falle ermitteln.

Bringen wir 1 g einer beliebigen Lösung, deren Konzentration c beträgt (ausgedrückt in Gramm fester Substanz pro g-Lösung) durch Auflösen einer zu berechnenden Menge festen Stoffes (p g) auf die Konzentration $c + dc$, so steigt das Gewicht der Lösung infolgedessen auf $1 + p$ g. Diese Menge der Lösung enthält nunmehr $(1 + p)(c + dc)$ g der festen Substanz. Die Zunahme an fester Substanz ist somit gegeben durch:

$$(1 + p)(c + dc) - 1 \,.\, c = p,$$

so dass:

$$p = \frac{dc}{1 - c - dc},$$

während:

$$1 + p = \frac{1 - c}{1 - c - dc} \quad \text{ist.}$$

Nennen wir das spezifische Volumen der Lösung v_c, falls ihre Konzentration c ist, und v_{c+dc}, wenn die Konzentration $c + dc$ geworden ist, so können wir für die Volumänderung der Lösung schreiben:

$$\frac{1 - c}{1 - c - dc} v_{c+dc} - 1 \,.\, v_c. \tag{1}$$

Hierin ist dem Volumen des als solchen verschwindenden festen Stoffes noch nicht Rechnung getragen.

Setzen wir: $$v_{c+dc} = v_c + \frac{dv_c}{dc} dc$$

in (1) ein, so finden wir:

$$\frac{1-c}{1-c-dc}\left(v_c+\frac{dv_c}{dc}dc\right)-v_c=\left(1+\frac{dc}{1-c}\right)\left(v_c+\frac{dv_c}{dc}dc\right)-v_c$$

$$=\frac{dc}{1-c}v_c+\frac{dv_c}{dc}dc.$$

Gleichzeitig ist aber p g der festen Substanz als solche verschwunden. Nennen wir deren spezifisches Volumen v_s, so ist die diesem Verschwinden entsprechende Volumänderung:

$$-pv_s=-\frac{dc}{1-c-dc}v_s=-\frac{dc}{1-c}v_s.$$

Die Gesamtvolumänderung, die das Auflösen von $\frac{dc}{1-c}$ g der festen Substanz begleitet, ist somit:

$$\frac{dc}{1-c}\left\{v_c+(1-c)\frac{dv_c}{dc}-v_s\right\}.$$

Pro Gramm fester Substanz, die in Lösung tritt, wobei die Menge der Lösung unendlich gross zu nehmen ist, da sonst die den Lösungsakt begleitende Konzentrationsänderung nicht mehr unendlich klein sein würde, ist also die Volumänderung:

$$v_c+(1-c)\frac{dv_c}{dc}-v_s.$$

Wählen wir in diesem Ausdruck für c die der Versuchstemperatur und dem herrschenden Druck entsprechende Sättigungskonzentration (c_1), so stellt derselbe die gesuchte fiktive Volumänderung dar.

Es ist somit:

$$\Delta v=v_{c_1}+(1-c)\left(\frac{dv_c}{dc}\right)_{c=c_1}-v_s. \tag{2}$$

66. Für die fiktive Volumänderung pro Mol fester Substanz gilt natürlich ein analoger Ausdruck. Es sind dann die spezifischen Volumina in der Gleichung durch Molekularvolumina zu ersetzen, die Konzentrationen in gleicher Weise durch Molekularprozente (Summe der Konzentrationen gleich Eins). Dieselbe Beziehung lässt sich auch auf graphischem Wege ableiten an Hand einer von Bakhuis Roozeboom[1]) herrührenden Vorstellung (Fig. 4). Es seien auf der Ordinatenachse die spezifischen (Molekular-)Volumina, auf der Abszisse die diesen entsprechenden Konzentrationen aufgetragen. DC sei das spezifische (Mole-

[1]) Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. Braunschweig 1904, 2, S. 401, 405.

kular-)Volum des festen Stoffes, c_1 die Sättigungskonzentration bei der Temperatur T und 1 Atm. Druck, so entspricht der Ausdruck (2) $BC = AD - AB - CD$. AB hat hier das negative Vorzeichen, weil $\frac{dv_c}{dc}$ negativ ist; $AD = Fc_1 = v_c$, während $FA = (1 - c)$ und

$$\operatorname{tg} AFB = \left(\frac{dv_c}{dc}\right)_{c = c_1}.$$

Fig. 4.

67. Im ersten Moment könnte man glauben, dass sich aus dieser Darstellung sofort zwei Methoden zur Bestimmung der fiktiven Volumänderung ergeben. In erster Linie eine solche, die sich sofort anschliesst an Roozebooms Ableitung des Wertes ΔV als Grenzfall der Volumänderung bei endlicher Konzentrationsänderung infolge des Lösungsvorganges; diese macht den Eindruck, die genauere zu sein. Denn die zweite, welche auf der Bestimmung der Werte von v_c, v_s und $\frac{dv_c}{dc}$ beruht [vgl. Gleichung (2)] liefert uns den gesuchten Wert von ΔV als Funktion einiger schwieriger zu bestimmenden Grössen, die im Vergleich mit ΔV gross sind. Dazu kommt, dass dann $\frac{dv_c}{dc}$ noch aus einer Anzahl von Bestimmungen des spezifischen Volumens von Lösungen verschiedener Konzentration abzuleiten ist.

Die erstgenannte Methode, die unmittelbar die Volumänderung bestimmt, die beim Auskristallisieren fester Substanz aus einer übersättigten Lösung eintritt, umgeht diese Schwierigkeit. Eine nähere Betrachtung ergibt indes, dass man sehr vorsichtig sein muss bei der Anwendung des erstgenannten Verfahrens.

Wir wollen dies hier näher begründen: Wir denken uns 1 g einer übersättigten Lösung, deren Konzentration c_2 sei; ihr spezifisches Volumen sei v_{c_2}. Dieselbe liefere nach dem Auskristallisieren bei konstanter Temperatur (und konstantem Druck) eine Lösung, deren Konzentration c_1 (spez. Volumen v_{c_1}) betragen möge. Der Gesamtbetrag der festen Substanz vor, bzw. nach dem Auskristallisieren von p g festen Stoffes ist also:

$$c_2 \text{ bzw. } p + (1 - p)\, c_1,$$

so dass:

$$p = \frac{c_2 - c_1}{1 - c_1}.$$

Das Gewicht der gesättigten Lösung, die nach dem Auskristallisieren vorhanden ist, beträgt:

$$1 - p = \frac{1 - c_2}{1 - c_1}\,\mathrm{g}.$$

Das Volumen des Ganzen ist somit vor, bzw. nach dem Auskristallisieren:

$$v_{c_2} \text{ bzw. } \frac{1 - c_2}{1 - c_1} v_{c_1} + \frac{c_2 - c_1}{1 - c_1} v_s.$$

Der Unterschied zwischen diesen Voluminis (φ) ist die Volumänderung, die nach diesem Verfahren tatsächlich bestimmt wird.

$$\varphi = v_{c_2} - \frac{1 - c_2}{1 - c_1} v_{c_1} - \frac{c_2 - c_1}{1 - c_1} v_s.$$

Dieses Volumen bezieht sich auf das Auskristallisieren von:

$$p = \frac{c_2 - c_1}{1 - c_1}\,\mathrm{g} \text{ fester Substanz.}$$

Die Volumänderung pro Gramm fester Substanz beträgt also:

$$\frac{\varphi}{p} = \Delta_1 v = \frac{1 - c_1}{c_2 - c_1} v_{c_2} - \frac{1 - c_2}{c_2 - c_1} v_{c_1} - v_s$$

oder:

$$\Delta_1 v = v_{c_1} + (1 - c_1)\frac{v_{c_2} - v_{c_1}}{c_2 - c_1} - v_s.$$

Die fiktive Volumänderung pro Gramm fester Substanz ist aber gegeben durch:

$$\Delta v = v_{c_1} + (1 - c_1)\left(\frac{dv_c}{dc}\right)_{c = c_1} - v_s.$$

Die beiden letzten Ausdrücke stimmen nur dann miteinander überein, falls:

$$\left(\frac{dv_c}{dc}\right)_{c = c_1} = \frac{v_{c_2} - v_{c_1}}{c_2 - c_1} \quad \text{ist.}$$

Dieser Fall tritt ein, wenn v_c eine lineare Funktion der Konzentration ist. Dies ergibt sich auch aus unserer Fig. 4; denn in diesem Falle fällt die Tangente in F zusammen mit jeder Geraden, die F mit irgendeinem anderen Punkt von EFG verbindet, weil EFG dann eine gerade Linie ist.

Ausser in diesem Grenzfalle ist EFG aber immer eine beliebige Kurve, und dann fällt die Sehne aus F nach dem Punkte zwischen F und G gezogen, der v_{c_2} entspricht, niemals mit der Tangente in F zusammen. Wir sehen dabei ab von dem sehr speziellen Falle, dass zwi-

schen F und dem v_{c_2} entsprechenden Punkte die Kurve einen Wendepunkt aufweist und v_{c_2} gerade so liegt, dass die Tangente in F zu gleicher Zeit die Tangente in v_{c_2} wird.

Die Differenz zwischen:

$$\left(\frac{dv_c}{dc}\right)_{c\,=\,c_1} \quad \text{und} \quad \frac{v_{c_2}-v_{c_1}}{c_2-c_1}$$

wird grösser sein, je nachdem die Kurve stärker gekrümmt ist und die Differenz zwischen c_2 und c_1 zunimmt. Für die Versuchstechnik ist es aber, falls es sich um eine genaue Bestimmung von $\Delta_1 V$ handelt, notwendig, dass eine nicht zu geringe Menge fester Substanz auskristallisiert. Dann muss aber der Unterschied zwischen c_2 und c_1 ein nicht zu geringer sein, oder man muss eine sehr grosse Menge der Lösung anwenden und dennoch die Volumänderung genau messen. Der Apparat wird sich dann aber wie ein sehr empfindliches Thermometer verhalten, was an sich dann wieder die genaue Messung erschwert.

68. Zur Bestimmung der fiktiven Volumenänderung haben wir also jede der Grössen in der Gleichung:

$$\Delta V = v_{c_1} + (1 - c_1)\left(\frac{dv_c}{dc}\right)_{c\,=\,c_1} - v_s$$

für sich zu ermitteln.

In unserem Falle sind dies:

1. Das spezifische Volumen der bei 30·00° und 1 Atm. Druck gesättigten Lösung. Diesen Wert haben wir einerseits direkt bestimmt, andererseits aber haben wir denselben abgeleitet aus der durch Messungen des spezifischen Volumens von Lösungen wechselnder Konzentration berechneten Funktion:

$$f(v_c, c) = 0,$$

indem wir in diese Funktion die Sättigungskonzentration einführten.

2. Der Differentialquotient $\left(\frac{dv_c}{dc}\right)_{c\,=\,c_1}$. Ist die Beziehung zwischen v_c und c aus den Messungen abgeleitet, so lässt sich die gesuchte Grösse daraus ableiten durch Differentiation der Gleichung nach c für $c = c_1$.

3. Das spezifische Volumen des festen Stoffes v_s. Wir wollen uns nunmehr den Methoden zuwenden, die zur Bestimmung der genannten Werte benutzt wurden.

B. Bestimmung des spezifischen Volumens von Lösungen von *m*-Dinitrobenzol in Äthylazetat.

69. Zunächst versuchten wir das spezifische Volumen von Lösungen verschiedener Konzentration mittels des Sprengel-Ostwaldschen Pyk-

nometers zu bestimmen, und zwar in der von Eykman[1]) verwendeten Form, deren sich auch Holleman[2]) mit Erfolg bedient hat bei der Ermittlung des spezifischen Volumens gesättigter alkoholischer Lösungen.

Bei den gesättigten Lösungen liefert dieses Verfahren gute Resultate, falls man folgenderweise arbeitet: Man hängt das mit Blei beschwerte Pyknometer in denselben Thermostaten, in welchem die gesättigte Lösung durch Schütteln (vgl. S. 400) hergestellt wird. Ist das Lösungsgleichgewicht erreicht, so öffnet man die Schüttelflasche, die bis zum Halse unter dem Wasser des Thermostaten untergetaucht bleibt, und saugt die Lösung, nachdem sie durch Baumwolle filtriert ist, in das Pyknometer. Ist dieselbe, nachdem die Kugel des Instrumentes sich gefüllt hat, bis zum horizontalen Schenkel des Pyknometers gestiegen, so löst man die Verbindung mit dem Röhrchen, das in die Lösung der Schüttelflasche getaucht ist, und saugt die Flüssigkeit noch etwas weiter, so dass dieselbe in den beiden horizontalen Röhrchen des Pyknometers etwa in der Mitte der Teilung steht. Nach einiger Zeit wird der Stand beider Flüssigkeitskuppen abgelesen; nachdem derselbe nochmals kontrolliert ist, trocknet man das Pyknometer von aussen und wägt es.

70. Soll dieses Verfahren auch für ungesättigte Lösungen angewendet werden, so gelingt das zwar wohl, indes nicht auf so einfache Art und Weise.

Man stellt eine Lösung von bekannter Konzentration her durch Schütteln bei einer der Temperaturen, bei welcher man vorher die Löslichkeit des festen Stoffes bestimmt hat und hängt das Pyknometer in ein grosses, mit Wasser gefülltes Becherglas. Das Wasser wird auf ungefähr 30·0° gehalten; das Becherglas stellt man dicht neben den Thermostaten. Alsdann saugt man die (z. B. bei 20·00°) gesättigte Lösung langsam aus der Schüttelflasche in das Pyknometer herüber; dabei dehnt sich die Flüssigkeit aus. Dieses Saugen muss so langsam vor sich gehen, dass die Lösung schon nahezu die Temperatur von 30·0° erreicht hat, ehe das Pyknometer sich ganz gefüllt hat; anderenfalls würde die Lösung im Pyknometer, das zur Erreichung der genauen Versuchstemperatur (30·00°) aus dem Becherglas in den Thermostaten überführt wird, aus der Kapillare strömen. In diesem Falle würde die Bestimmung misslingen, denn das Ende der beiden Kapillaren füllt sich sofort infolge der schnellen Verdampfung des Lösungsmittels mit Kristallen, die nicht nur die Feststellung des Standes der Flüssigkeit in den Kapillaren völlig unmöglich machen, sondern die Kapillaren auch verstopfen. Versucht man durch vorsich-

[1]) Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas 13, 13 (1894).
[2]) Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas de la Belgique 19, 79 (1900).

tiges Erwärmen der Kapillare den festen Stoff wieder in Lösung zu bringen, so zerspringt in den meisten Fällen der Apparat infolge der eintretenden starken Ausdehnung der Flüssigkeit. Eine bei diesem Verfahren auftretende Schwierigkeit liegt auch in der Tatsache, dass die Konzentration der Lösung, deren spezifisches Volumen man bestimmt, den bei den Löslichkeitsversuchen ermittelten Zahlen entnommen wird. Diese Konzentration ist nicht so sicher, als eine durch direktes Einwägen festgestellte.

Versuche, die wir mit übersättigten Lösungen nach diesem Verfahren auszuführen bestrebt waren, misslangen. Selbst aus einer solchen, die bei 32·50° gesättigt, bei 30·00° somit nur schwach übersättigt war, schieden sich während des Füllens des Pyknometers, das sich in einem Bade bei 30·0° befand, Kristalle aus. Wir haben somit nach diesem Verfahren nur die spezifischen Volumina solcher Lösungen ermittelt, die bei Temperaturen unterhalb 30·00° gesättigt waren. Ausserdem haben wir auch das spezifische Volumen der bei 30·00° gesättigten Lösung, sowie das des reinen Lösungsmittels bei derselben Temperatur ermittelt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8.

Bestimmung des spez. Volumens von Lösungen von *m*-Dinitrobenzol in Äthylazetat bei 30·00°. (Pyknometrisch.)

Lösung, erhalten durch Schütteln bei t^0	Konz. d. Lös. c in Gramm pro Gramm Lös.	Spez. Volumen der Lösung		Spez. Volumen		Ber. I — gefund. $\times 10^5$	Ber. II	Ber. II — gefund. $\times 10^5$
		I	II	Mittel gef.	Ber. I			
—	0	1·12494	1·12492	1.12493	(1·12493)	—	—	—
20·00°	0·2764	0·99983	0·99986	0·99986	0·99981	— 5	0·99967	— 19
25·00	0·3085	0·98555	0·98540	0·98548	0·98551	3	0·98548	0
27·50	0·3260	0·97770	0·97758	0·97764	0·97778	14	0·97780	16
30·00	0·3444	0·96980	0·96973	0·96976	0·96967	— 9	0·96973	— 3

Die Lösungen, um deren spez. Volumen es sich hier handelt, befinden sich bei 30·00° und unter einem Druck, der dem Dampfdruck der gesättigten Lösung gleich ist, mit der festen Substanz im Gleichgewicht. Die Konzentrationen beziehen sich also auf zirka null Atm. Handelt es sich somit darum, später die fiktive Volumänderung bei 30·00° und 1 Atm. Druck zu berechnen, so müssen wir den Wert $c = 0·3443$ benutzen. Die in Spalte 6 aufgeführten, berechneten Werte sind berechnet mittels der Gleichung:

$$v_c = 1·12493 - 0·46023\,c + 0·02710\,c^2, \qquad (3)$$

welche aus den Bestimmungen mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate abgeleitet wurde.

71. Bei den sogleich zu beschreibenden Versuchen zur Feststellung des spez. Volumens der festen Substanz stellte sich heraus, dass der Apparat, den wir dazu verwendet haben, uns vorzügliche Dienste zu leisten imstande ist, falls es sich um die genaue Bestimmung des spez. Volumens von Lösungen handelt. Deshalb haben wir die soeben besprochenen Messungen auch mit diesem Apparat wiederholt.

Auch zur direkten Messung der Volumänderung der Lösung, die das Auskristallisieren des Überschusses fester Substanz aus übersättigten Lösungen begleitet, eignet sich dieser Apparat vorzüglich und derselbe wurde dann auch von uns für diese Messung benutzt.

Der Apparat (Fig. 5) ist ein Dilatometer, dessen Kugel (*C*) etwa 25 ccm fasst. Die Kapillare (*B*) hat ein inneres Lumen von etwa 1 mm; dieselbe ist 11 cm lang. Am oberen Ende derselben ist ein erweiterter Teil (*A*) angeschmolzen, dessen Inhalt ungefähr ebenso gross ist, wie der von (*C*).

Man wägt das Dilatometer leer, sodann mit ausgekochtem, destilliertem Wasser gefüllt, bei verschiedenen Einstellungen der Flüssigkeit in der Kapillare *B*. In dieser Weise ermittelt man das Volumen von *C* bis zum Nullpunkt der Teilung, sowie das Kaliber der Kapillare.

A

B

o M.

C

Fig. 5.

Soll der Apparat zur Bestimmung des spez. Volumens von Lösungen genau bekannter Konzentration benutzt werden, so verfährt man folgenderweise: In *A* wird eine gewisse Menge der festen Substanz gegeben, die man, in Zusammenhang mit dem Inhalte von *C* und der Konzentration, die man der zu untersuchenden Lösung zu geben beabsichtigt, angenähert gewogen hat. Man taucht das Dilatometer sodann in Schwefelsäure, die sich in einem Glaszylinder befindet. Durch Erwärmen der Säure auf etwa 95° (der Schmelzpunkt des *m*-Dinitrobenzols ist 89·8°) schmilzt die Substanz und fliesst nach *C*, wenn man den Apparat dann und wann aus dem Bade entfernt, wodurch die Luft in *C* sich zusammenzieht.

Ist die ganze Menge fester Substanz von *A* nach *C* gebracht, so wird das Dilatometer, nachdem man es abgewischt und es die Temperatur des Wagekastens angenommen hat, gewogen; damit ist die Menge der festen Substanz genau bekannt.

Kontrollwägungen des leeren Apparates ergaben, dass der längere Aufenthalt in konzentrierter Schwefelsäure bei Temperaturen von etwa 100° eine Gewichtsänderung nicht zur Folge hatte.

In das Dilatometer gibt man nunmehr kleinere Mengen Äthylazatat, die die in A und B noch zurückgebliebenen Teilchen des festen Stoffes schnell auflösen, und lässt die so gebildete Lösung nach C übertreten, indem man C sehr vorsichtig erwärmt. Dabei wird durch Schiefhalten des Apparates dafür Sorge getragen, dass die Luft, welche während des Erwärmens aus B entweicht, die Flüssigkeit aus A nicht verspritzt. Dies lässt sich völlig vermeiden, indem man das Lösungsmittel die ersten zwei Male in Mengen von etwas mehr als 1 ccm zusetzt, welche dann sämtliche noch vorhandenen Teilchen von A nach B spült. Die folgenden Mengen Äthylazetat, in A gegeben, können dann nicht weiter feste Substanz aufnehmen, so dass die Luft aus C schneller ausgetrieben werden kann; eventuelles Verspritzen aus A gibt dann eine Störung nicht.

Infolge des Erwärmens von C wird gleichzeitig der grössere Teil der dort vorhandenen festen Substanz in Lösung gebracht; man setzt dies fort durch Erwärmen im Schwefelsäurebad, bis der feste Stoff ganz in Lösung gegangen ist.

Man trägt Sorge, dass, wenn die Temperatur der Schwefelsäure etwa 20° höher ist als 30·00°, die Lösung sich am oberen Ende der Kapillare befindet. Während die Säure langsam abkühlt, gibt man fortwährend soviel Lösungsmittel in A zu, dass der Meniskus am oberen Ende der Kapillare bleibt. Ist die Temperatur des Bades bis in die Nähe von 30·00° gefallen, so entfernt man das Dilatometer aus demselben, verschliesst A mit einem Kork und taucht den Apparat so tief in einen Thermostaten, der genau auf 30·00° reguliert ist, dass A zur Hälfte untergetaucht ist.

Hat man beim Einwägen der festen Substanz davon soviel genommen, dass die jetzt entstandene Lösung eine ungesättigte ist, so trägt man Sorge, durch eventuellen Zusatz einer gewissen Menge Äthylazetat, dass bei 30·00° der Meniskus sich tief unten in der Kapillare befindet.

Hat man konstatiert, dass dem so ist, so nimmt man das Dilatometer aus dem Thermostaten heraus; die Abkühlung, die nunmehr eintritt, erzeugt ein Zurückgehen der Flüssigkeit aus der Kapillare in die Kugel, so dass man nunmehr imstande ist, die Lösung homogen zu machen, indem man das Dilatometer um seine Achse hin und her dreht.

Ist die Lösung homogen geworden, so taucht man den Apparat

wieder in den Thermostaten, der zwei einander gegenüberliegende Glasfenster hat, und wartet, bis der Meniskus einen definitiven Stand erreicht hat.

Man kontrolliert denselben während 20 Minuten, wobei das Instrument nicht mit der Hand berührt wird. Mit einer Lupe findet die Ablesung bis auf $^1/_{10}$ mm statt. Der Stand wird notiert und hiermit wird das Volumen der Lösung bekannt. Sodann entfernt man das Dilatometer aus dem Thermostaten, und wägt ihn samt Inhalt, nachdem man den Kork abgenommen und mittels einer Kapillare den Dampf aus A entfernt hat. Auch das Gewicht der Lösung ist jetzt bekannt, so dass Konzentration und spez. Volumen der Lösung sich berechnen lassen. Nach dem Wägen, während dessen die Flüssigkeit sich ganz aus der Kapillare zurückgezogen hat, setzt man, zur näheren Kontrolle, das Dilatometer nochmals in den Thermostaten. Es ergab sich dabei, dass der nämliche Stand der Flüssigkeit in der Kapillare wieder bis auf $^1/_{10}$ mm erreicht wurde. Es hatte somit durch die lange, enge Kapillare während der Wägung eine merkliche Verdampfung nicht stattgefunden.

Lässt man die Lösung während einer Nacht im Thermostaten stehen, so bedeckt sich die Kapillare etwas oberhalb der Flüssigkeit mit einer Spur festen Stoffes in Form von feinen Kristallen, falls man A nicht mit einem Kork verschlossen hält; tut man dies, so tritt ein Auskristallisieren oder Kriechen der Lösung nicht ein.

Soll der Apparat für eine neue Bestimmung vorbereitet werden, so erwärmt man denselben nebst Inhalt auf eine Temperatur, bei der die Lösung ungesättigt ist. Man steckt das Dilatometer sodann in umgekehrter Lage in den Hals eines Saugkolbens und entfernt die Luft mit der Wasserluftpumpe. Beim Absaugen der Luft bildet sich oben im Dilatometer bald eine Dampfblase. Sobald dies der Fall ist, entleert sich der Apparat ziemlich schnell und man läuft dann nicht die Gefahr, dass die enge Kapillare sich verstopft infolge einer Abscheidung fester Substanz, die bei der stellenweise starken Verdampfung und Abkühlung der Flüssigkeit eintreten könnte. Man spült den Apparat mit Äther aus, und entfernt den Dampf desselben mittels einer feinausgezogenen Kapillare, die man in C einführt.

Das destillierte Wasser, welches beim Auswägen des Dilatometers verwendet wurde, lässt sich gleichfalls mittels einer solchen Kapillare aus dem Apparate entfernen.

72. Bei den Lösungen C, D und E (Tabelle 9), die sämtlich bei 30·00° ungesättigt waren, haben wir den soeben beschriebenen Weg zur Bestimmung des spez. Volumens gefolgt. Bei den übersättigten Lösungen,

die sich gleichfalls nach diesem Verfahren sehr schön studieren lassen, hat man indes in einigen Punkten in etwas anderer Weise vorzugehen. Das Füllen verläuft ganz, wie soeben beschrieben wurde, aber es wird soviel Äthylazetat zugesetzt, dass die übersättigte Lösung bei 30·00° ganz im oberen Teil der Kapillare steht. Auch jetzt kühlt man den Apparat soweit, dass die Flüssigkeit sich ganz aus der Kapillare zurückzieht; die Lösung macht man homogen durch vorsichtiges Bewegen des Dilatometers. Dabei tritt häufig Auskristallisieren der festen Substanz ein (speziell bei der stark übersättigten Lösung *A*). Man bringt den Stoff dann wieder in Lösung durch Schmelzen im Schwefelsäurebad.

Nunmehr lässt man die Säure langsam kühlen, und bringt das Dilatometer erst dann in den Thermostaten, wenn das Schwefelsäurebad in der Nähe von 30·00° sich befindet. Man lässt das Instrument im Thermostaten bis der Meniskus sich während 30 Minuten nicht mehr geändert hat. Sollte die Lösung spontan kristallisieren, so bringt man sie wieder im Schwefelsäurebad zum Schmelzen. Nachdem der Stand in der Kapillare notiert ist, wird der Apparat aus dem Thermostaten entfernt, und in der oben beschriebenen Weise gewogen. Eventuell kontrolliert man die Volummessung, indem man die auskristallisierte Substanz schmilzt, je nachdem unter Zusatz einer neuen Menge des Lösungsmittels. Ist neues Lösungsmittel zugesetzt worden, so ist dessen Gewicht natürlich festzustellen durch eine neue Wägung des Apparates.

Man kennt nun von diesen übersättigten Lösungen Konzentration und spez. Volumen, aber man benutzt sie gleichfalls zur Bestimmung der Volumänderung, die das Auskristallisieren begleitet. Zu diesem Zwecke verfährt man nunmehr, anschliessend an die obige Bestimmung, folgenderweise:

73. Man taucht das Dilatometer wieder in den Thermostaten (30·00°); ein grosser Teil des während des Wägens auskristallisierten festen Stoffes tritt wieder in Lösung und dies geht weiter, bis die Lösung bei 30·00° wieder gesättigt ist. Die Sättigung tritt ziemlich schnell ein, etwa nach einer viertel Stunde, speziell dann, wenn man das Instrument von Zeit zu Zeit um seine vertikale Achse hin und her dreht, so dass die Lösung gerührt wird. Da man beim Einwägen der festen Substanz (bei Lösung *B*) dafür Sorge getragen hatte, dass die Übersättigung derart war, dass die Volumänderung beim Auskristallisieren des überschüssigen festen Stoffes bei 30·00° ungefähr dem Inhalte der Kapillare entsprach, so stand der Meniskus jetzt (nach dem Auskristallisieren dieses Überschusses) im unteren Teile der Skala. Diese Art des Vorgehens ist unbedingt notwendig, damit der Flüssigkeit, die sich in der Kapillare be-

findet, die Gelegenheit geboten wird, sich zu sättigen. Wird sodann eine Bestimmung ausgeführt, bei der man eine grössere Menge fester Substanz auskristallisieren lässt (es kam dann eine stärker übersättigte Lösung, Lösung *A*, zur Verwendung), so fällt die Flüssigkeit unter den Nullpunkt der Skala. Um den Meniskus wieder in die Skala zu bringen und damit das Ablesen desselben zu ermöglichen, gibt man eine zuvor gewogene Menge Quecksilber in das Dilatometer, dessen Volumen bei 30·00° also bekannt ist, und bringt dieses in Rechnung.

74. Im Zusammenhang mit der bekannten Gewichtsmenge der ursprünglichen Lösung lässt sich nun mittels der beiden Ablesungen des Standes des Meniskus in der Kapillare (erste Ablesung bei der Bestimmung des spez. Volumens der übersättigten Lösung, zweite nach dem Auskristallisieren der festen Substanz) die Volumänderung berechnen, die eintritt beim Auskristallisieren einer solchen Menge des festen Stoffes, als man berechnet aus der bekannten Konzentration der erstuntersuchten übersättigten Lösung und der Sättigungskonzentration bei 30·00°. Letztere ist bekannt aus den Löslichkeitsbestimmungen bei jeder Temperatur; es ist hier eine Korrektion anzubringen, die der Abnahme der Löslichkeit durch 1 Atm. Druckerhöhung entspricht.

Tabelle 9 enthält die Beobachtungen, die sich auf die spez. Volumina der untersuchten Lösungen beziehen. Die Lösungen *A* und *B* waren bei 30·00° übersättigt, die anderen ungesättigt bei dieser Temperatur.

Tabelle 9.

Bestimmung des spez. Volumens von Lösungen von *m*-Dinitrobenzol in Äthylazetat bei 30·00°. (Dilatometrisch.)

Lösung	Gewicht der festen Substanz in Gramm	Gewicht d. Lösung in Gramm	Konzentration c in Gramm pro 1 g Lösung	Volumen d. Lösung in ccm	Spez. Vol. d. Lösung (gef.) v_c	Spez. Volumen d. Lösung (ber.)	Ber. — gefunden $\times 10^5$
A	12·1784	28·1868	0·4321	26·2610	0·93168	0·93167	— 1
B	10·8303	27·6676	0·3914	26·2629	0·94923	0·94923	0
C	9·2376	26·9948	0·3422	26·2034	0·97068	0·97069	+ 1
D	8·5073	26·6979	0·3186	26·1910	0·98101⁵	0·98102	+ 0·5
E	6·6922	25·9931	0·2575	26·2028	1·00807	1·00805⁵	— 1·5
F	0	—	0	—	1·12493	—	—

Mittels der bestimmten Werte von v_c findet man nach der Methode der kleinsten Quadrate:

$$v_c = 1{\cdot}12493 - 0{\cdot}46371\,c + 0{\cdot}03808\,c^2. \qquad (4)$$

Die nach dieser Gleichung berechneten Werte von v_c findet man in der siebenten Spalte der Tabelle. Die Abweichungen von den ge-

fundenen Werten ($\times 10^5$) sind in der letzten Spalte verzeichnet. Für die Sättigungskonzentration bei 30·00° und 1 Atm. Druck ($c = 0·3443$) findet man nach dieser Gleichung:

$$v_c = \mathbf{0{\cdot}96978},$$

während wir oben (vgl. Tabelle 8) als spez. Volumen der bei 30·00° und null Atm. Druck ($c = 0·3444^3$) gesättigten Lösung auf pyknometrischem Wege die Werte:

$$v_c' = 0{\cdot}96980 \text{ bzw. } 0{\cdot}96973$$

fanden.

Unsere Gleichung (4) liefert für diese Konzentration ($c = 0·3444^3$) den Wert:

$$v_c' = 0{\cdot}96973.$$

Die Übereinstimmung ist sehr gut, und wir können hieraus schliessen, dass sich mit dem Pyknometer für die gesättigten Lösungen auch genaue Resultate erzielen lassen. Ausserdem aber ergibt sich aus Tabelle 8, Spalte 8 und 9, wo die Werte des spez. Volumens der mittels des Pyknometers untersuchten Lösungen verzeichnet sind [berechnet nach Gleichung (4), die aus dilatometrischen Messungen abgeleitet ist], sowie die Differenzen dieser mit den gefundenen, dass die Bestimmungen, welche auf pyknometrischem Wege ausgeführt worden sind, denjenigen, bei welchen das Dilatometer zur Verwendung kam, an Genauigkeit weit nachstehen.

Dementsprechend werden wir bei der Berechnung der fiktiven Volumänderung nur die auf dilatometrischem Wege ermittelten Werte der spez. Volumina benutzen.

75. Von Tyrer[1]) sind Messungen des spez. Volumens von Lösungen von *m*-Dinitrobenzol in Äthylazetat ausgeführt worden, die sich auf drei geringe Konzentrationen bezogen.

Vergleicht man seine Ergebnisse mit den aus Gleichung (4) für jene Konzentrationen berechneten Werte, so ergibt sich, dass die Übereinstimmung eine sehr gute ist, falls man in Gleichung (4) den von uns gefundenen Wert für das spez. Volumen des Äthylazetats durch den von ihm selbst ermittelten ersetzt. Tyrer fand[2]):

$c =$	0·03588	0·06029	0·14169	0·000
$v_c =$	1·1093	1·0983	1·0612	1·1259
Berechnet nach Gleichung (4)	1·1083	1·0971	1·0600	(1·1249),

[1]) Journ. chem. Soc. **97**, 2620 (1910).

[2]) Die Konzentrationen, ausgedrückt in g pro 1 g Lösung, sind von uns umgerechnet worden.

so dass, wenn man in Gleichung (4) den Wert 1·12493 durch 1·1259 ersetzt, die Abweichung zwischen den gefundenen und berechneten Werten höchstens 2 Einheiten der vierten Dezimale betragen.

76. Durch Anwendung der Gleichung (4) lässt sich das spez. Volumen des *m*-Dinitrobenzols berechnen, welches dasselbe bei 30·00° im unterkühlten Zustande aufweisen würde. Setzen wir $c = 1$, so finden wir:

$$v_l = 0{\cdot}6993.$$

Grosse Bedeutung ist dieser Zahl selbstverständlich nicht beizulegen; dennoch wollen wir zwei andere zum Vergleich heranziehen, die gleichfalls durch weitgehende Extrapolation erhalten wurden.

Block[1]) hat das spez. Volumen des geschmolzenen *m*-Dinitrobenzols bei Temperaturen zwischen 82·48° und 96·41° untersucht. Seine Ergebnisse lassen sich mittels einer linearen Gleichung darstellen. Extrapoliert man auf 30·00°, so findet man:

$$v_l = 0{\cdot}6715.$$

Das von ihm verwendete Präparat wurde durch Ausfrieren gereinigt; er setzte dies so lange fort, bis erneutes Ausfrieren eine Änderung des Schmelzpunktes nicht mehr ergab. Es waren die gefundenen Schmelzpunkte: 88·00, 89·62, 89·80, 89·80°. Wir sind nicht imstande, den Grund für diese so grosse Abweichung von der von uns erhaltenen Zahl anzugeben. Wie sich später zeigen wird, liegt ebenfalls eine starke Differenz vor zwischen dem von Block gefundenen Wert für das spez. Volumen der festen Substanz und der von uns hierfür ermittelten Zahl. Bemerkenswert ist aber, dass in beiden Fällen andere Autoren Bestimmungen dieser physikalischen Konstanten haben ausgeführt, mit denen sich unsere Zahlenwerte in weit besserer Übereinstimmung befinden. So hat F. M. Jaeger in seinen bereits oben genannten Untersuchungen[2]) über die Temperaturabhängigkeit der molekularen Oberflächenenergie, bei welchen hohe Anforderungen an die Reinheit der benutzten Präparate gestellt wurden, ebenfalls Messungen ausgeführt über die Dichte des geschmolzenen *m*-Dinitrobenzols. Zwischen 94·8 und 204·5° findet er:

$$d_{4^0}^{t^0} = 1{\cdot}3557 - 0{\cdot}00106\,(t - 100) - 1 \times 10^{-6}\,(t - 100)^2.$$

Für 30·00° ergibt sich daraus:

$$d_{4^0}^{30\cdot00} = 1{\cdot}4250,$$

so dass:

$$v_l = 0{\cdot}7018.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 385 (1912). Speziell S. 406.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **101**, 1 (1917). Speziell S. 113.

Unsere Extrapolation lieferte hierfür den Wert:

$$v_l = 0{\cdot}6993.$$

Die Differenz beträgt nur 0·002⁵; es liegt also, angesichts der enormen Extrapolation eine sehr befriedigende Übereinstimmung mit der Jaegerschen Zahl vor.

77. Den soeben berechneten extrapolierten Wert für das spez. Volumen des (bei 30·00°) unterkühlt gedachten *m*-Dinitrobenzols können wir nunmehr dazu verwenden, uns ein Urteil zu bilden über die Abweichung vom linearen Verlauf, die die Kurve, welche die spez. Volumina als Funktion der Konzentration darstellt, aufweist.

Setzen wir nämlich in Gleichung (4) $c = {}^1/_2$, so finden wir für das spez. Volumen dieser Lösung, die bei der betrachteten Temperatur stark übersättigt sein würde:

$$v_c = 0{\cdot}90259,$$

während wir bei linearem Verlauf der Kurve:

$$\frac{1{\cdot}12493 + 0{\cdot}6993}{2} = 0{\cdot}9121$$

erhalten würden. Es liegt somit eine ziemlich starke Kontraktion vor.

78. Wir haben nun im Anschluss an unsere oben (S. 410 und S. 433) gegebenen Ausführungen, auch hier die Resultate unserer Messungen wiederum durch eine Gleichung dargestellt, in der wir statt der Konzentration c, die Konzentration x benutzten.

Tabelle 10.

Bestimmung des Mol.-Vol. von Lösungen von *m*-Dinitrobenzol in Äthylazetat bei 30·00° und 1 Atm. Druck.

Lösung	Konzentration in Molen fester Substanz pro Mol Lösung	Spez. Vol. der Lösung Gefunden	Molek.-Gew. der Lösung	Mol.-Vol. der Lösung Gefunden	Mol.-Vol. der Lösung Berechnet	Ber. — Gef. $\times 10^3$
A	0·2850⁴	0·93168	110·88⁶	103·310	103·312	2
B	0·2521¹	0·94923	108·25²	102·756	102·754	— 2
C	0·2142²	0·97068	105·22¹	102·136	102·134⁵	— 1⁵
D	0·1968⁴	0·98101⁵	103·83¹	101·859	101·858⁵	— 0⁵
E	0·1868⁷	1·00807	100·38⁵	101·195	101·197	+ 2
F	0	1·12493	88·08⁴	99·088	—	—

Tabelle 10 enthält die Beobachtungen, die sich auf die Molekularvolumina der untersuchten Lösungen beziehen. Die Konzentration der Lösungen ist hier ausgedrückt in Molekularprozenten (Summe = 1), während das Molekularvolumen der Lösung (Konzentration x) gefunden

wird durch Multiplikation des spez. Volumens der Lösung mit ihrem Molekulargewicht:

$$M_x = xM_s + (1-x)M_e.$$

Hierin bedeuten M_e bzw. M_s das Molekulargewicht des Äthylazetats bzw. des *m*-Dinitrobenzols. Die in Spalte 6 verzeichneten, berechneten Werte sind erhalten nach der Gleichung:

$$V_x = 99{\cdot}088 + 12{\cdot}416x + 8{\cdot}4237x^2, \quad (5)$$

die aus den Bestimmungen mittels der Methode der kleinsten Quadrate berechnet wurde. Die Gleichungen (4) und (5) werden wir später (S. 456) benutzen zur Bestimmung der fiktiven Volumänderung.

79. Wir wollen uns zunächst noch einen Augenblick den beiden Versuchen zuwenden, die sich mit den Lösungen *A* und *B* befassten; es handelt sich dabei darum, die Volumänderung zu messen, die das Auskristallisieren einer durch Berechnung festzustellenden Menge des festen Stoffes aus einer übersättigten Lösung begleitet.

Diese Volumänderung betrug im Falle der Lösung *A*:

$$173{\cdot}55 \text{ mm}^3,$$

während die Menge Stoff, die dabei auskristallisierte, 3·7723 g war,

so dass:
$$\Delta_1 v = \mathbf{0{\cdot}0460}\ \frac{\text{ccm}}{\text{g}}.$$

Für die Lösung *B* waren diese Werte:

88·7 ccm bzw. 1·9892 g,

so dass hier:
$$\Delta_1 v = \mathbf{0{\cdot}0446}\ \frac{\text{ccm}}{\text{g}}.$$

Hier zeigt sich also aufs deutlichste, wie sehr $\Delta_1 v$ von dem Grad der Übersättigung abhängt.

Es ist natürlich möglich Δv zu bestimmen, indem man für eine Anzahl Lösungen, die in stets abnehmendem Grade übersättigt sind, $\Delta_1 v$ ermittelt und Δv aus diesen Werten für die Übersättigung Null ableitet. Dieses Verfahren würde indes an dem Übelstande leiden, dass die beobachtete Volumänderung um so geringer ausfallen würde, je mehr man sich der gesättigten Lösung nähert; der relative Fehler in $\Delta_1 v$ würde damit um so grösser werden.

C. Bestimmung des spezifischen Volumens des festen Stoffes.

80. „Die Bestimmung des spezifischen Gewichts wird an festen organischen Verbindungen nur selten ausgeführt, gehört dagegen für Flüssigkeiten zu den wichtigsten Charakterisierungsmitteln.“ Diese

Worte von Victor Meyer und P. Jacobson[1]) deuten bereits darauf hin, dass die Ermittlung dieser physikalischen Konstante eine nicht einfache Aufgabe ist. Die Tatsache, dass die in der Literatur vorliegenden Angaben oft sehr weit auseinandergehen, auch wo es anorganische Verbindungen betrifft, beweist dies zur Genüge. Es ist deshalb mit Freuden zu begrüssen, dass J. L. Andreae im Anschluss an seine diesbezüglichen älteren Untersuchungen vor einigen Jahren zwei sehr genaue Verfahren ausgearbeitet hat, die diese Lücke ausfüllen [2]).

Das erste Verfahren ist eine Verbesserung der sogenannten „Schwebemethode" von Retgers[3]). Dieses erfordert indes vollständig homogene Kristalle und ausserdem eine geeignete Flüssigkeit, die mehreren anderen Anforderungen entsprechen muss, soll dieselbe brauchbar sein.

81. Die zweite Methode von Andreae, die von demselben nur auf anorganische Salze angewendet wurde, lässt sich für unsere Zwecke ganz ausgezeichnet verwenden.

Das Charakteristische dieses Verfahrens, das auch von J. Y. Buchanan[4]) verwendet wurde, besteht darin, dass die Salze, deren Dichten zu bestimmen sind, sich aus der übersättigten Lösung bilden, die sodann, nachdem sie in den Sättigungszustand übergegangen ist, als pyknometrische Flüssigkeit verwendet wird.

Indes ist die von Buchanan erreichte Genauigkeit (bis zur 2. Dezimale) wie er selbst betont, nur eine geringe. Andreae verwendet als Pyknometer das bereits auf S. 443 von uns beschriebene Dilatometer (Fig. 5). Das innere Lumen der Kapillare seines Instruments war 3 mm. Falls es sich um die Bestimmung des spez. Volumens von Lösungen handelt, kann man dieses Lumen auf 1 mm reduzieren, was der Genauigkeit zugute kommt. (Vgl. S. 443.) Das Andreaesche Verfahren ist allgemein anwendbar auf leicht lösliche Stoffe; ein geringer Temperaturkoeffizient der Löslichkeit würde indes zu Schwierigkeiten Anlass geben.

Zur Bestimmung des spez. Volumens organischer Stoffe eignet sich diese Methode ganz speziell, um so mehr, weil die Ausführung derselben dann viel einfacher wird und schneller vor sich geht als bei anorganischen Salzen. Dazu kommt noch, dass, falls es sich um nicht allzuhoch schmelzende Verbindungen handelt, sich jeder Versuch mit derselben Füllung des Dilatometers leicht wiederholen lässt.

---

[1]) Lehrbuch der organischen Chemie **1**, (1) 126. 2. Aufl. Leipzig (1907).

[2]) Journ. f. prakt. Chemie N. F. **30**, 305, 312 (1884); Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 4 (1911); **82**, 109 (1913).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 289 (1889).

[4]) Amer. Journ. of Science [4] **21**, **25** (1906). Trans. Roy. Soc. Edinburgh **49**, **1** (1912).

82. In unserem Falle benutzten wir ein Dilatometer, wie es bereits oben beschrieben wurde (S. 443, Fig. 5). Die Kapillare hatte jetzt ein inneres Lumen von 3 mm (wie bei Andreae). Der Inhalt von *C* war zirka 20 ccm. Das Instrument wurde mit ausgekochtem destilliertem Wasser ausgewogen; die Kapillare wurde kalibriert. Zur Bestimmung des spez. Volumens der festen Substanz verfährt man folgenderweise:

Ebenso wie bei den Versuchen über das spez. Volumen von Lösungen (vgl. S. 443) gibt man die feste Substanz (25 bis 30 g, so dass später *C* fast ganz mit dem festen Stoffe gefüllt ist), zunächst in *A*, schmilzt sie in einem Schwefelsäurebad und lässt die Schmelze nach *C* hinübertreten. Nachdem der Apparat nebst Inhalt sich abgekühlt hat, wird derselbe genau gewogen, so dass das Gewicht des festen Stoffes nunmehr bekannt ist.

Man setzt jetzt eine geringe, beliebige Menge des Lösungsmittels zu (in unserm Falle also Äthylazetat), die nicht allein die in *A* und *B* noch vorhandenen Teilchen der festen Substanz nach *C* spült, sondern auch die ganze feste Masse in *C* in Lösung bringt, wenn man den Apparat im Schwefelsäurebad erwärmt. Ist die feste Substanz in Lösung gegangen, so kühlt man das untere Ende von *C* kräftig ab. Hierdurch wird die Kristallisation eingeleitet. Sodann taucht man den Apparat wieder in das Bad, kühlt jetzt aber das untere Ende des letzteren, indem man es mit einem mit Schwefelsäure gefüllten Becherglase umgibt. Der Inhalt des Dilatometers kühlt infolge dieser Anordnung langsam, am stärksten in *C*, wo sich denn auch stets mehr Kristalle bilden. Indem man das Instrument um seine vertikale Achse dreht, werden die Kristalle fortwährend in Bewegung gehalten, so dass dieselben sich nicht auf der Glaswand festsetzen.

Während der Kristallisation nimmt das Volumen ab, einerseits infolge der Abkühlung des Apparats, anderseits durch die Volumverminderung, die den Kristallisationsvorgang begleitet. Während dieser Periode setzt man fortwährend tropfenweise frisches Lösungsmittel zu, bis ungefähr die Temperatur erreicht ist, bei welcher die Bestimmung des spez. Volumens des festen Stoffes ausgeführt werden soll (hier 30·00°).

Das Dilatometer wird nunmehr in einen Thermostaten gesetzt, der genau auf konstanter Temperatur (hier 30·00°) gehalten wird; man wartet, bis die Flüssigkeit in der Kapillare einen, sich während 3/4 Stunden nicht mehr ändernden Stand am unteren Ende der Skala erreicht

[1]) Man sorge dafür, dass diese Menge so beschaffen ist, dass der Meniskus später, wenn das Dilatometer auf die Versuchstemperatur (hier 30·00°) gekommen ist, einen Stand einnimmt, der auf den unteren Teil der Skala von *B* fällt.

hat. Dieser Stand wird notiert; sodann trocknet man das Instrument sorgfältigst ab und wägt es nach dem Abkühlen[1]).

Ein grosser Vorteil im Gebrauch dieses Dilatometers liegt in der Tatsache, dass sich nach dem Wägen sofort eine neue Bestimmung ausführen lässt. Zu diesem Zwecke bringt man die feste Substanz wieder völlig zum Schmelzen, wobei man, um einen Verlust des Lösungsmittels durch Verdampfung vorzubeugen, A mit einem Korke verschliesst. Sodann wiederholt man die beschriebenen Manipulationen, setzt eventuell eine neue Menge des Lösungsmittels zu, um die Flüssigkeit, welche beim Erwärmen verdampft ist, zu ersetzen usw. Falls während der Kristallisation Bildung von Vakuolen stattgefunden hatte, so würde man dies sofort aus dem Resultat der Bestimmung ersehen; es würde sich in diesem Falle ein anderer Wert für das spez. Volumen des festen Stoffes ergeben haben.

83. Bezeichnen wir das Gesamtvolumen von C samt dem Volumen der Kapillare, das die Flüssigkeit bei 30·00° einnimmt mit V, die eingewogene Menge des festen Stoffes mit m_1, das Gewicht von fester Substanz und Lösungsmittel mit m_2, das spez. Volumen der bei 30·00° gesättigten Lösung bei dieser Temperatur mit v_c, die Konzentration der bei 30·00° gesättigten Lösung, ausgedrückt in g fester Substanz pro g Lösungsmittel, mit c, und schliesslich das spez. Volumen der festen Substanz bei dieser Temperatur mit v_s, so ist das Gewicht des zugesetzten Lösungsmittels gleich $m_2 - m_1$. Hierin löst sich $(m_2 - m_1)c$ g festen Stoffes, so dass, in Form festen Stoffes im Dilatometer zurückbleibt:

$$m_1 - (m_2 - m_1)c \text{ g}. \tag{6}$$

An gesättigter Lösung ist dort vorhanden:

$$(m_2 - m_1) + (m_2 - m_1)c = (1 + c)(m_2 - m_1) \text{ g},$$

und da das spez. Volumen dieser Lösung v_c ist, ist das Volumen der im Dilatometer vorhandenen, gesättigten Lösung:

$$(1 + c)(m_2 - m_1)v_c. \tag{7}$$

Das Volumen der festen Substanz im Dilatometer beträgt somit:

$$V - (1 + c)(m_2 - m_1)v_c.$$

Aus (6) und (7) ergibt sich für das spez. Volumen des festen Stoffes bei 30·00°:

$$v_s = \frac{V - (1 + c)(m_2 - m_1)v_c}{m_1 - (m_2 - m_1)c}. \tag{8}$$

[1]) Zur Vermeidung einer etwaigen Verdampfung der Flüssigkeit verschliesst man das Rohr A während des Abkühlens auf die Temperatur der Wage mit einem Korke.

Hierin ist: $c = 0{\cdot}5251$ [1]),

und: $v_c = 0{\cdot}96978$ [2]).

In Tabelle 11 sind die Werte verzeichnet, die bei den verschiedenen Messungen (im Zusammenhang mit den Ablesungen des Meniskus in der Kapillare, nach jedesmal wiederholtem Schmelzen der festen Substanz und Zusatz neuer Mengen des Lösungsmittels) in zwei Versuchen gefunden wurden.

Tabelle 11.

Bestimmung des spez. Volumens von *m*-Dinitrobenzol bei 30·00°.

	Erster Versuch				Zweiter Versuch			
m_1	29·1651	29·1651	29·1651	29·1651	25·1985	25·1985	25·1985	25·1985
$m_2 - m_1$	3·5041	3·4936	3·4880	3·4725	5·6779	5·6705	5·7336	5·7252
$(m_2 - m_1)\,c$	1·8400	1·8345	1·8315	1·8234	2·9815	2·9776	3·0107	3·0063
$(m_2 - m_1)\,(1 + c)$	5·3441	5·3281	5·3195	5·2959	8·6594	8·6481	8·7443	8·7315
$m_1 - (m_2 - m_1)\,c$	27·3251	27·3306	27·3336	27·3417	22·2170	22·2209	22·1878	22·1922
V	22·6334	22·6238	22·6171	22·6001	22·5868	22·5809	22·6519	22·6419
$(1 + c)\,(m_2 - m_1)\,v_c$	5·1826	5·1670	5·1587	5·1358	8·3977	8·3868	8·4798	8·4674
$V - (1 + c)\,(m_2 - m_1(\,v_c$	17·4508	17·4568	17·4584	17·4643	14·1891	14·1941	14·1721	14·1745
v_s	**0·63864**	**0·63872**	**0·63870**	**0·63872**	**0·63867**	**0·63877**	**0·63872**	**0·63872**
Ablesung der Kapillare	7·5	6·2	5·3	3·0	1·2	0·4	10·0	8·65
Inhalt in ccm	0·0555	0·0459	0·0392	0·0222	0·0089	0·0030	0·0740	0·0640

Die Zahlen der letzten zwei Zeilen der Tabelle geben die Ablesungen an der Kapillare an sowie den Inhalt desjenigen Teiles der Kapillare, den die Flüssigkeit bei jedem Versuch einnahm. (Es ergab sich, dass 1 mm bei 30·00° einem Inhalt von 0·0074 ccm entsprach.)

84. Zu den Versuchen ist noch folgendes zu bemerken: In beiden Versuchen entwichen nach dem Schmelzen des festen Stoffes bei der ersten Bestimmung kleine Bläschen, die während des Aufsteigens in der Flüssigkeit verschwanden. Es wurde stets kontrolliert, ob sich diese Erscheinung bei einer Bestimmung zeigte; bei allen Messungen, ausser bei der ersten, blieb sie aus. Dementsprechend ist das Resultat der ersten Messung nicht im Mittelwerte aufgenommen worden. Die gut übereinstimmenden Versuche liefern somit als Endergebnis:

$$(v_s)_{30 \cdot 00^0} = \mathbf{0{\cdot}63872}.$$

85. Aus der Literatur sind uns nur zwei Untersuchungen über den Wert von v_s bekannt geworden: Lobry de Bruyn [3]) fand dafür bei 18° den Wert 0·6349, welcher nach der Schwebemethode ermittelt war. Er bemerkt dazu aber: „pour le métadinitrobenzène il est assez diffi-

[1]) Man beachte, dass *c* sich hier auf 1 Atm. Druck bezieht.

[2]) Vgl. S. 448.

[3]) Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas **13**, 101 (1894). Speziell S. 113.

cile d'obtenir de bons cristaux, ou des particules de cristaux tout à fait limpides.“ Block[1]) fand für v_s die Werte:

0·5743 bei 0·20°
0·5791 „ 8·15
0·5877 „ 22·50.

Aus diesen Zahlenwerten, die gleichfalls nach der Schwebemethode erhalten wurden, findet man beim Extrapolieren auf 30·00° den Wert 0·5921, eine Zahl, die offenbar ganz enorm von der von uns gefundenen abweicht. Auch hier ist es uns nicht möglich, den Grund für diese grosse Differenz anzugeben, da nähere Angaben bei Block fehlen. (Vgl. S. 449.)

86. Das Molekularvolumen des festen Stoffes beträgt bei 30·00° (Molekulargewicht 168·08):

$$V_s = 107{\cdot}356.$$

Selbstverständlich lässt sich die ganze Berechnung auch nach Gleichung (8) ausführen, nachdem man dieselbe so aufgestellt hat, dass die Gewichtsmengen in Molen, die Konzentrationen in Molekularprozenten, und die Volumina in Molekularvoluminis ausgedrückt sind. Dies führt indes auf das nämliche Resultat. Das nimmt nicht wunder, da die Interpolationsgleichungen sich so genau an die experimentell ermittelten Werte anschliessen, dass die noch vorhandenen Abweichungen hier nicht mehr Einfluss üben. Differenzen treten, wie wir oben bereits gesehen haben, erst dann auf, wenn die Differentialquotienten der auf zwei verschiedenen Wegen aufgestellten Gleichungen berechnet werden und man diese Werte aufeinander umrechnet.

D. Berechnung der fiktiven Volumveränderung.

87. Wir wenden uns jetzt der Berechnung der fiktiven Volumänderung zu. Oben (S. 437) haben wir gesehen, dass dieselbe gegeben ist durch die Beziehung:

$$\Delta v = v_{c_1} + (1 - c_1)\left(\frac{dv_c}{dc}\right)_{c = c_1} - v_s,$$

und es handelt sich also jetzt darum, jeden der darin vorkommenden Werte zu berechnen und dieselben in obigem Ausdruck einzusetzen. Das spez. Volumen einer Lösung (Konzentration c) lässt sich (S. 447) darstellen durch die Gleichung:

$$v_c = 1{\cdot}12493 - 0{\cdot}46371\,c + 0{\cdot}03808\,c^2, \tag{4}$$

so dass:
$$\frac{dv_c}{dc} = -0{\cdot}46371 + 0{\cdot}07616\,c.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 385 (1912). Speziell S. 406.

Für die Sättigungskonzentration (c_1) bei 30·00° und 1 Atm. Druck haben wir den Wert 0·3443 gefunden, so dass:

$$\left(\frac{dv_c}{dc}\right)_{c=c_1} = -0{\cdot}43749$$

und: $$(1-c_1)\left(\frac{dv_c}{dc}\right)_{c=c_1} = 0{\cdot}6557 \times -0{\cdot}43749 = -0{\cdot}28686.$$

Aus Gleichung (4) ergibt sich für $c_1 = 0{\cdot}3443$ [1]):

$$v_{c_1} = 0{\cdot}96978.$$

Schliesslich ist $v_s = 0{\cdot}63872$, so dass:

$$\varDelta v = 0{\cdot}96978 - 0{\cdot}28686 - 0{\cdot}63872 = \mathbf{0{\cdot}0442}\ \frac{\text{ccm}}{\text{g}}\cdot$$

In entsprechender Weise findet man die fiktive Volumänderung pro Mol Stoff, das in Lösung tritt. Aus Gleichung (5) (S. 451):

$$V_x = 99{\cdot}088 + 12{\cdot}416x + 8{\cdot}4237x^2$$

folgt für $x_1 = 0{\cdot}2158$ [2]):

$$V_x = 102{\cdot}160,$$

während: $$\frac{dV_x}{dx} = 12{\cdot}416 + 16{\cdot}8474x,$$

so dass: $$\left(\frac{dV_x}{dx}\right)_{x=x_1} = 16{\cdot}052,$$

während: $$(1-x)\left(\frac{dV_x}{dx}\right)_{x=x_1} = 12{\cdot}588.$$

Ferner ist: $$V_s = Mv_s = 107{\cdot}356,$$

somit: $$\varDelta V = 102{\cdot}160 + 12{\cdot}588 - 107{\cdot}356 = \mathbf{7{\cdot}392}\ \frac{\text{ccm}}{\text{Mol.}}\cdot$$

Multiplizieren wir den pro g berechneten Wert ($\varDelta v = 0{\cdot}0442$) mit dem Molekulargewicht, so finden wir:

$$\varDelta V = 7{\cdot}426\ \frac{\text{ccm}}{\text{Mol.}}\cdot$$

88. Auch hier sehen wir wiederum, dass, obwohl die Übereinstimmung sehr befriedigend ist, die auf beiden Wegen erhaltenen Zahlenwerte nicht identisch werden, und zwar infolge der Benutzung von verschiedenen Interpolationsformeln sowie der grossen Empfindlichkeit des Differentialquotients gegen geringe Änderungen in der Form der Funktion. Auch in diesem Falle haben wir die wahrscheinlichen Fehler in

[1]) Man beachte, dass c_1 hier für 1 Atm. Druck gilt.
[2]) Man beachte, dass x_1 hier für 1 Atm. Druck gilt.

den Koeffizienten der Gleichungen (4) und (5) berechnet und mittels dieser die wahrscheinlichen Fehler in:

$$v_{c_1}, \left(\frac{dv_c}{dc}\right)_{c=c_1}, \quad (1-c_1)\left(\frac{dv_c}{dc}\right)_{c=c_1},$$

bzw. in den entsprechenden Grössen, die bei der anderen Berechnung eine Rolle spielen. Nach Feststellung der wahrscheinlichen Fehler in v_s, bzw. V_s, finden wir dann schliesslich:

$$\varDelta v = \mathbf{0{\cdot}0442 \pm 0{\cdot}0001} \frac{\text{ccm}}{\text{g}},$$

bzw.:

$$\varDelta V = \mathbf{7{\cdot}392 \pm 0{\cdot}01^5} \frac{\text{ccm}}{\text{Mol.}}.$$

E. Betrachtungen über den Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit im Zusammenhang mit der fiktiven Volumänderung.

89. Wie wir bereits oben erörtert haben (S. 430), lässt sich der Zusammenhang zwischen dem Einfluss gleichförmigen Druckes und der fiktiven Volumänderung bei konstanter Temperatur darstellen durch die Gleichung:

$$\left(\frac{\partial l.x}{\partial \pi}\right)_T = \frac{\varDelta V}{RT(1-x)\left(\frac{\partial l.p}{\partial x}\right)_T}.$$

In unserer Untersuchung, die oben beschrieben wurde, haben wir $\varDelta V$ und $\left(\frac{\partial x}{\partial \pi}\right)_T$ bei 30·00° und 1 Atm. Druck bestimmt, so dass wir nunmehr imstande sind, uns einen Eindruck zu bilden über die Abhängigkeit des Dampfdruckes der Lösung von *m*-Dinitrobenzol in Äthylazetat von deren Konzentration.

Bei 1 Atm. Druck und 30·00° ist (S. 434):

$$\left(\frac{\partial x}{\partial \pi}\right)_T = -0{\cdot}00867 \frac{\text{Molekularprozent}}{\text{Atm.}},$$

so dass, da $x = 21{\cdot}58$ (vgl. S. 457):

$$\left(\frac{\partial l.x}{\partial \pi}\right)_T = \frac{1}{x}\left(\frac{\partial x}{\partial \pi}\right)_T = \frac{-0{\cdot}00867}{21{\cdot}58}.$$

Substituieren wir diesen Wert, sowie den von $\varDelta V$ (S. 457) in Gleichung (2), so findet man:

$$(1-x)\left(\frac{\partial l.p}{\partial x}\right)_T = -\frac{7{\cdot}392 \times 21{\cdot}58}{82{\cdot}07 \times 303{\cdot}09 \times 0{\cdot}00867} = -\frac{7{\cdot}392}{9{\cdot}996}$$
$$= -0{\cdot}7395.$$

Hierin ist für R 82·07 gesetzt worden, d. h. die Gaskonstante, ausgedrückt in ccm-Atm. in Übereinstimmung mit den Einheiten, in welchen die übrigen Werte ausgedrückt sind. Gilt das Raoultsche Gesetz, so erhält der Ausdruck:

$$(1-x)\left(\frac{\partial l.p}{\partial x}\right)_T$$

den Wert —1. (Vgl. S. 431.) In diesem Falle hätten wir also für die fiktive Volumänderung nicht den Wert 7·392 ccm, sondern 9·996 ccm finden müssen. Der Dampfdruck der gesättigten Lösung, nach Gleichung (2) berechnet, ist also grösser, die Dampfdruckerniedrigung somit geringer als sich nach dem Raoultschen Gesetze aus der Konzentration der Lösung berechnet. Angaben über den Dampfdruck von Lösungen des *m*-Dinitrobenzols in Äthylazetat haben wir in der Literatur nicht gefunden; wohl aber solche über Lösungen von *m*-Dinitrobenzol in Benzol, die auf tensimetrischem Wege von Speranski[1]) bei verschiedenen Temperaturen ermittelt sind.

Handelt es sich darum, einen Eindruck zu erhalten von der Grösse der Abweichung des Dampfdruckes dieser Lösungen von dem nach dem Raoultschen Gesetz berechneten, so muss die Konzentration dieser gesättigten Lösungen bekannt sein. Ausser den älteren Bestimmungen von Schröder[2]), denen vermutlich nur geringer Wert zukommt, liegt eine Löslichkeitsbestimmung bei 18° von Lobry de Bruyn[3]) vor und ist die Schmelzkurve des Systems Benzol—*m*-Dinitrobenzol von Kremann[4]) und seinen Mitarbeitern untersucht worden.

Aus den Zahlen von Speranski finden wir für den Dampfdruck der bei 18·2° gesättigten Lösung 62·7 mm, während dieser für das reine Lösungsmittel bei dieser Temperatur 68.9 mm beträgt.

Die Konzentration ist (in Molekularprozenten) nach Lobry de Bruyn 15·5, so dass der Dampfdruck im Falle der Gültigkeit des Raoultschen Gesetzes 58·2 mm hätte betragen müssen. Die Dampfdruckerniedrigung ist somit nur 6·2 mm statt 10·7 mm.

Bei 30° (Konzentration 27 Molekularprozent) ist der Dampfdruck 100·2 mm, der des reinen Lösungsmittels 119·9 mm, während, falls das Raoultsche Gesetz gilt, der Dampfdruck der gesättigten Lösung 87·7 mm betragen müsste.

Obwohl die hier zur Berechnung herangezogenen Werte der Kon-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 86 (1912).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 458 (1893).
[3]) Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas **13**, 101 (1894).
[4]) Monatshefte für Chemie **29**, 863 (1908).

zentration nicht genau sind, so ist doch offenbar das Raoultsche Gesetz auch für Lösungen von *m*-Dinitrobenzol in Benzol nicht gültig.

Wenn, wie in diesem Falle, der Dampfdruck grösser ist, als sich nach dem genannten Gesetz berechnet (die Dampfdruckkurve also positiv), so hat der äussere Druck einen grösseren Einfluss auf die Löslichkeit als sich im Zusammenhange mit dem Wert der fiktiven Volumänderung erwarten liesse. Dabei ist vorausgesetzt, dass der zweite Komponent, der feste Stoff, einen so geringen Druck ausübt, dass der Dampfdruck der Lösung dem Partialdruck des ersten Komponenten entspricht. Für normale Komponenten ist in der Regel die Dampfdruckkurve positiv, was dann zur Folge hat, dass:

$$(1-x)\left(\frac{\partial l.p}{\partial x}\right)_T < 1$$

dem absoluten Werte nach ist.

Der umgekehrte Fall, dass dieser Ausdruck einen Wert grösser als Eins hat, abgesehen vom Vorzeichen (eine Folge einer negativen Dampfdruckkurve), tritt bei Systemen von anomalen Komponenten eher ein. Dann aber ist die fiktive Volumänderung durch eine Zahl grösser als Eins zu dividieren, so dass der Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit ein geringerer ist, als man aus dem Wert der fiktiven Volumänderung ableiten würde.

Von van Laar[1]) sind für die Partialdrucke der Komponenten eines binären Gemisches normaler Bestandteile bei konstanter Temperatur im einfachsten Falle folgende Gleichungen gegeben worden:

$$p_1 = P_1(1-x)e^{\frac{\alpha x^2}{RT}} \quad \text{und} \quad p_2 = P_2 x e^{\frac{\alpha(1-x)^2}{RT}}.$$

Hierin bedeuten P_1 bzw. P_2 die Dampfdrucke des reinen Komponenten bei der betreffenden Temperatur, x die Molekularkonzentration und α eine Funktion der van der Waalsschen Konstanten der beiden Komponenten.

In unserem Falle, wo der zweite Komponent sich nicht merklich an dem Dampfdruck der Lösung beteiligt, wird der Gesamtdruck der Lösung dargestellt von dem Ausdruck:

$$p = p_1 = P_1(1-x)e^{\frac{\alpha x^2}{RT}},$$

woraus sich ergibt:

$$\left(\frac{\partial l.p}{\partial x}\right)_T = -\frac{1}{1-x} + \frac{2\alpha x}{RT}.$$

Gilt das Raoultsche Gesetz, so ist $\alpha = 0$.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 72, 725 (1910).

Für eine positive Dampfdruckkurve (a ist positiv) wird nun in der Gleichung:

$$(1-x)\left(\frac{\partial l.p}{\partial x}\right)_T = -1 + \frac{2ax(1-x)}{RT}$$

das zweite Glied in absolutem Werte kleiner als Eins.

Wir beabsichtigen, hierauf später zurückzukommen, sobald wir den Dampfdruck von Lösungen des m-Dinitrobenzols in Äthylazetat näher studiert haben werden.

90. Wir wollen nunmehr den Wert von ΔV etwas näher betrachten. Die fiktive Volumänderung kann man sich in zwei Teile zerlegt denken. Der eine bezieht sich dann auf die Volumänderung, die eintritt, falls sich die feste Substanz bei der Temperatur T (unterhalb ihres Schmelzpunktes gelegen) in unterkühlte Flüssigkeit umwandelt (GC in Fig. 4), während der andere Teil der differentiellen Volumänderung dem Mischungsvorgang entspricht, der sich für die Sättigungskonzentration ableiten lässt aus der Kurve der Volumänderungen bei der Mischung der beiden Bestandteile, in flüssiger Form gedacht (BG). Für Gemische von normalen Komponenten, die beide flüssig sind, ist die Volumänderung beim Mischungsvorgang in der Regel sehr gering und entspricht häufig einer Kontraktion.

Salzlösungen weisen gleichfalls beim Mischen mit Wasser oder miteinander Kontraktion auf, so dass die Kurve, die das spez. Volumen der Lösungen als Funktion der Konzentration darstellt, ihre konvexe Seite stets der Konzentrationsachse zuwendet.

Wäre für jede Konzentration die Volumänderung beim Mischungsvorgang gleich Null, so würde die differentielle Volumänderung beim Mischen der ganzen Kurve entlang gleichfalls Null sein und die fiktive Volumänderung gleich der Volumänderung beim Schmelzen (bei der Versuchstemperatur gedacht). Weicht die Kurve (v_c, c) nur wenig von einer Geraden ab, so dass die Gerade, welche die Punkte E und C verbindet, diese Kurve nicht schneidet, so ist die differentielle Volumänderung beim Mischen negativ; sie ist indes nicht imstande, die Volumänderung beim Schmelzen (bei der Versuchstemperatur), die sich somit auf den Übergang des festen in den unterkühlt flüssigen Zustand bezieht, ganz zu kompensieren.

Weicht die Kurve (v_c, c) noch stärker von einer Geraden ab, so tritt der Fall ein, dass diese Kurve von der Geraden EC (Fig. 4) geschnitten wird. Dann ist die differentielle Volumänderung beim Mischen für Lösungen links vom Schnittpunkt grösser als die Volumänderung beim Schmelzen und hat entgegengesetztes Vorzeichen, so dass für diese

Lösungen die differentielle Volumänderung negativ ist. Liegt die Sättigungskonzentration links von diesem Schnittpunkt, so wird Zunahme des Druckes die Löslichkeit erhöhen.

Eine geringe Volumänderung beim Schmelzen und eine stark gekrümmte Kurve der spez. Volumina der Lösungen sind also hierfür günstige Faktoren.

Wendet die Kurve *FG* ihre konkave Seite der Konzentrationsachse zu, oder auch, falls die Volumänderung beim Schmelzen negativ ist, so lassen sich entsprechende Betrachtungen anstellen.

Es ist indes nicht zu übersehen, dass der Wert von Δv noch durch eine Zahl grösser als Eins zu dividieren ist, weil in diesem Fall die Dampfdruckkurve höchstwahrscheinlich negativ ist, und dann der Ausdruck:

$$(1-x)\left(\frac{\partial l.p}{\partial x}\right)_T$$

in absolutem Werte grösser als Eins wird.

91. Wir wollen nunmehr die Volumänderung beim Schmelzen etwas näher ins Auge fassen. Hier liegen zwei Umstände vor, die auf deren Wert grossen Einfluss ausüben und die zusammenwirken, um den Gegensatz zwischen Salzen und organischen Verbindungen in dieser Hinsicht scharf hervortreten zu lassen.

Wir müssen nämlich die Volumänderung kennen, die bei der Versuchstemperatur (nicht beim Schmelzpunkt) beim Schmelzen eintreten würde. Zur Berechnung dieses Wertes müssen wir also den Ausdruck benutzen:

$$\Delta v_0 = \Delta v_t - (\alpha_l - \alpha_s)t.$$

Hierin sind Δv_0 und Δv_t bzw. die Volumänderung beim Schmelzen bei der Versuchstemperatur und beim Schmelzpunkt, während α_l bzw. α_s die Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeit und des festen Stoffes sind.

Der Ausdehnungskoeffizient eines Stoffes in flüssigem Zustande ist stets bedeutend grösser als der derselben Substanz im festen Zustand, und speziell bei organischen Stoffen ist derselbe öfters 5—10 mal so gross. Liegt der Schmelzpunkt des betreffenden Stoffes hoch genug, so ist es nicht undenkbar, dass, falls die Volumänderung beim Schmelzen beim Schmelzpunkt eine relativ geringe ist, dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur negativ wird. Dieser Fall liegt z. B. vor beim Kaliumnitrat; der Schmelzpunkt desselben liegt bei relativ niedriger Temperatur; infolgedessen wird eine nicht so weitgehende Extrapolation des spez. Volumens der Flüssigkeit erfordert, dass die dafür erhaltene Zahl allzu unsicher ausfällt.

Von F. M. Jaeger[1]) ist die Dichte des geschmolzenen KNO_3 (Schmelzpunkt 339°) bestimmt bei einigen Temperaturen zwischen 380 und 771°. Die erhaltenen Resultate lassen sich mittels der Gleichung:

$$d_{4^0}^{t^0} = 1{\cdot}898 - 0{\cdot}0007652\,(t - 300)$$

darstellen; hieraus ergibt sich für die unterkühlt gedachte Flüssigkeit:

$$d_{4^0}^{20^0} = 2{\cdot}112, \text{ so dass } v_{4^0}^{20^0} = 0{\cdot}4735.$$

Von Andreae[2]) ist mittels der Schwebemethode, bzw. mit dem Dilatometer für die feste Substanz gefunden worden:

$$d_{4^0}^{20^0} = 2{\cdot}1046 \text{ bzw. } 2{\cdot}1048,$$

somit:

$$v_{4^0}^{20^0} = 0{\cdot}4751.$$

Für dieses Salz wäre also bei 20° das spez. Volumen der festen Substanz grösser als das der unterkühlt gedachten Flüssigkeit. In Tabelle 12 haben wir für einige nicht zu hoch schmelzende Salze die Volumänderung beim Schmelzen bei Zimmertemperatur berechnet (welcher selbstverständlich eine nicht zu grosse Bedeutung beizulegen ist), unter Heranziehung der von F. M. Jaeger gegebenen Interpolationsformeln und mit Benutzung der von einigen Autoren genau bestimmten Werte des spez. Volumens der festen Substanz. Beim Schmelzpunkt kann selbstverständlich die Volumänderung, die den Schmelzvorgang begleitet, eine sehr bedeutende sein. Meistens ist es aber nicht möglich, diese mit Hilfe des bei Zimmertemperatur gemessenen Ausdehnungskoeffizienten der festen Substanz zu berechnen, da der feste Stoff sehr häufig, wenn nicht immer, sich vor dem Schmelzen in eine oder mehrere andere stabile Modifikationen umwandelt. Der Überschreitung eines jeden Umwandlungspunktes entspricht eine gewisse Volumänderung, während gleichfalls der Ausdehnungskoeffizient dabei seinen Wert ändert. Überblicken wir dagegen die Volumänderung, die das Schmelzen einer grossen Anzahl organischer Verbindungen begleitet, so frappiert uns in erster Linie die relativ grosse Volumänderung, die beim Schmelzen dieser Verbindungen auftritt.

Block[3]) hat diese Werte für mehrere Verbindungen selbst ermittelt, für andere aus der Literatur zusammengestellt. Von den von ihm selbst gemessenen sind mehr als 75% grösser als 0·08 ccm pro Gramm Substanz, und nur wenige kleiner als 0·07 ccm.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **101**, 1 (1917), vgl. speziell S. 189.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 4 (1911); **82**, 109 (1913).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 385 (1912). Siehe dort speziell Tabelle 2 auf S. 398, Tabelle 3 S. 414, Tabelle 4 S. 419.

Tabelle 12.

Volumänderung beim Schmelzen von einigen Salzen (20°).

Name des Salzes	Schmelzpunkt	Spez. Volumen bei 20°		Volumänderung beim Schmelzen Δv_0	Autor (Spez. Volumen des festen Stoffes)
		fest	flüssig		
KNO_3	339°	0·475	0·473	— 0·002	*Andreae*[1])
$NaNO_3$	308	0·442	0·476	+ 0·034	*Andreae*[1])
K_2SO_4	1067	0·376	0·404	+ 0·028	*Andreae*[1])
NaCl	801	0·462	0·491	+ 0·029	*Retgers*[2])
KCl	768	0·504	0·507	+ 0·003	*Retgers*[2])
KBr	± 750	0·363	0·370	+ 0·007	*Krickmeyer*[3]); *Th. W. Richards* und *Müller*[4])
*K*I	681	0·321	0·320	— 0·001	*Baxter* und *Brink*[5])
*Rb*I	642	0·291	0·272	— 0·019	*Baxter* und *Brink*[5])

Ausserdem aber ist in der Regel die Differenz zwischen dem Ausdehnungskoeffizienten der festen Substanz und demjenigen ihrer flüssigen Form hier nur gering und übt nur einen geringen Einfluss aus, weil die Schmelztemperatur viel niedriger liegt als bei den oben genannten anorganischen Salzen.

Im allgemeinen wird hier die Volumänderung beim Schmelzen wohl nicht durch die fiktive Volumänderung beim Mischen kompensiert werden, so dass der Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit in Übereinstimmung mit dem Prinzip des beweglichen Gleichgewichts ein erniedrigender sein wird.

Der zweite Umstand, der die Volumänderung beim Schmelzen von anorganischen Salzen herabsetzt, ist die elektrolytische Dissoziation des geschmolzenen Salzes. Die diese begleitende Volumverkleinerung, welche in Lösung als Elektrostriktion[6]) bekannt ist, wird, im Zusammenhang mit der starken elektrolytischen Dissoziation des geschmolzenen Salzes, eine ziemlich erhebliche sein. Träte diese Erscheinung nicht ein, so würde bei anorganischen Salzen der Schmelzvorgang von einer bedeutend grösseren Volumänderung begleitet werden.

92. Zusammenfassend lässt sich aus dem Vorangegangenen schliessen, dass:

1. Bei gewöhnlicher Temperatur für niedrigschmelzende Nichtelektrolyte Druck die Löslichkeit erniedrigen wird, und zwar ziemlich stark

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 4 (1911); **82**, 109 (1913).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 289 (1889).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **21**, 53 (1896).
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **53**, 437 (1907).
[5]) Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 46 (1908).
[6]) Drude und Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie **15**. 79 (1894).

infolge der grossen Volumänderung beim Schmelzen, die nur für einen geringen Teil von der fiktiven Volumänderung beim Mischen kompensiert wird, und dem nicht sehr grossen Unterschiede zwischen den Ausdehnungskoeffizienten, welcher sich ausserdem nur innerhalb eines kleinen Temperaturtrajekts geltend macht.

Ausserdem ist es möglich, dass der Druckkoeffizient der Löslichkeit grösser gefunden wird, als dem Werte der fiktiven Volumänderung entspricht; dies wird der Fall sein, wenn die Dampfdruckkurve positiv ist.

2. Wird, bei gewöhnlicher Temperatur, eine Erhöhung des Druckes, im Falle es sich um wässerige Salzlösungen handelt, die Löslichkeit sowohl erhöhen als erniedrigen können, vermutlich aber in der Regel nur um ein Geringes. Dies findet dann seinen Grund in der Volumänderung, die den Schmelzvorgang begleitet; diese ist, selbst für den Fall, dass sie beim Schmelzpunkt einen ziemlich grossen Wert hat, bei gewöhnlicher Temperatur klein und kann eventuell selbst ein anderes Vorzeichen haben. Ausserdem kommt der fiktiven Volumänderung beim Mischen hier eine grössere Bedeutung zu, als im ersteren Falle, und sie wird wahrscheinlich öfters die Volumänderung beim Schmelzen, falls diese noch höher ist, völlig kompensieren und die fiktive Volumänderung negativ machen. Die Abweichung vom Raoultschen Gesetz liegt hier aber wahrscheinlich gerade nach der anderen Seite als bei normalen, organischen Verbindungen. Dann wird sie den Einfluss des Druckes geringer machen als der gefundenen fiktiven Volumänderung entspricht.

3. Sei bemerkt, dass, falls der Druck auf eine Lösung bei höherer Temperatur ausgeübt wird, die Möglichkeit, dass die fiktive Volumänderung einen grösseren positiven Wert erhält, eine grössere wird, so dass Druckerhöhung die Löslichkeit wieder herabsetzen wird, und in der Nähe des Schmelzpunktes vielleicht in sehr hohem Masse. Es wird dann ja der Einfluss der Volumänderung beim Schmelzen wieder mehr merklich. Über die Volumänderungen beim Mischen bei höherer Temperatur ist indes so wenig bekannt, dass wir diesen Punkt hier nur deshalb berühren, weil allgemein, auch unter den Geologen, die Ansicht herrscht, dass der Druck nur einen sehr geringen Einfluss auf die Löslichkeit ausübt.

Diese Auffassung kommt z. B. zum Ausdruck in den folgenden Worten Rothmunds[1]):

[1]) Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, Leipzig 1907, S. 81. Der Sperrdruck ist von uns (C. u. M.).

„Die nicht sehr zahlreichen Beobachtungen, welche über den Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit vorliegen, bestätigen, dass dieser Einfluss ein sehr geringer ist, was auch von vornherein erwartet werden kann, da das Volumen und die sonstigen Eigenschaften bei festen und flüssigen Stoffen sich mit dem Druck nur wenig ändern.“

Ganz in demselben Sinne äussert sich John Johnston[1]): „... Es ist deshalb, allgemein gesprochen, der Einfluss gleichförmigen Druckes auf kondensierte Systeme (ohne Dampf) gering und für praktische Zwecke den Einflüssen von Temperatur- und Konzentrationsänderungen gegenüber zu vernachlässigen“.

Stellt man sich auf diesen Standpunkt, so wendet man tatsächlich die Resultate der wenigen Untersuchungen über den Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit von Salzen in Wasser auf ganz andere Systeme an, die sich vielleicht mit demselben Recht dem von uns studierten Falle an die Seite stellen lassen, speziell aber dann, wenn Wasser nicht mehr als Komponent zugegen ist.

Bestimmung der fiktiven Lösungswärme.

A. Beziehung zwischen der fiktiven Lösungswärme und den intermediären Lösungswärmen.

93. Die Kenntnis der fiktiven Lösungswärme, d. i. die derjenigen Wärmetönung, welche das Inlösunggehen eines Mols (bzw. eines Gramms) fester Substanz in einer unbegrenzt grossen Menge der bei T gesättigten Lösung begleitet, ist für viele Probleme sehr wichtig. Wie sich aus der Definition ergibt, ist es nicht möglich, diese Wärmetönung auf direktem Wege experimentell unmittelbar zu bestimmen, ausgenommen in ganz speziellen Fällen. Ist nämlich die Verdünnungswärme der betreffenden Lösung für jede Konzentration gleich Null, so ist die Lösungswärme unabhängig von der Konzentration der untersuchten Lösung und also gleich der fiktiven. Auch für den Fall, dass der feste Stoff eine sehr geringe Löslichkeit besitzt, ist praktisch die gemessene Lösungswärme im reinen Lösungsmittel der fiktiven gleichzusetzen.

Andererseits sind wir wohl imstande, auf direktem Wege die sog. intermediäre Lösungswärme zu messen, d. i. die Wärmetönung, die eintritt, wenn eine gewisse Menge fester Substanz sich in einer Lösung beliebiger Konzentration (x_n) löst, die demzufolge eine höhere Konzen-

[1]) Neues Jahrb. für Mineralogie 1915 II, S. 89. Siehe speziell S. 101 und 108. Der Sperrdruck ist von uns (C. und M.).

tration (x_m) erreicht, und zwar berechnet pro Mol (Gramm) fester Substanz[1]).

94. In dem Falle, dass es sich um leichtlösliche Stoffe handelt, müssen wir also andere Wege zur Bestimmung der fiktiven Lösungswärme einschlagen.

Von Bakhuis Roozeboom[2]) ist der Weg angegeben worden, auf welchem sich diese Wärmetönung ermitteln lässt. Man denkt sich dieselbe aus zwei anderen zusammengesetzt, die jede für sich bestimmt werden können. Beide lassen sich aber nicht direkt aus einer einzigen Messung ableiten, sondern sind aus mehreren Lösungs- bzw. Verdünnungswärmen zu berechnen.

In theoretischen Betrachtungen[3]) über diese Wärmetönung hat man denn auch stets gewisse Beziehungen zwischen der fiktiven Lösungswärme und den intermediären Lösungs- (bzw. Verdünnungs-)wärmen aufgestellt. Man hat dann entweder selbst eine Anzahl derartiger Wärmetönungen zu messen, oder, wie öfters stattfindet, die betreffenden Messungen anderer Autoren heranzuziehen. Die Untersuchungen der letzten Jahre haben indes gezeigt, dass den Messungen von Thomsen und von Berthelot häufig Fehler anhaften, die auf falsche Resultate führen, welche zum Verschwinden kommen, falls man sich neuerer Bestimmungen, mit besseren Hilfsmitteln ausgeführt, bedient. Die Schwierigkeit ist hauptsächlich der Tatsache zuzuschreiben, dass Lösungswärmen von Salzen sich nur in stark verdünnten Lösungen bestimmen lassen. Ist es möglich, dieselben auch in konzentrierteren Lösungen zu ermitteln, so vereinfacht sich das Problem ungemein, da sich die fiktive Lösungswärme dann mittels einer geringen Extrapolation bestimmen lässt, und

---

[1]) Ch. M. van Deventer und H. J. van de Stadt, Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 43 (1892). Speziell S. 45. Diese Autoren weisen darauf hin, dass tatsächlich in ihrer Definition (und darin weicht die unsrige von der ihrigen ab) intermediäre Lösungswärmen als Differentialquotienten zu betrachten sind, also differentielle Lösungswärmen sind. Mit andern Worten, dass man sich den Vorgang so hat vorzustellen, dass ein Mol fester Substanz sich in einer unendlich grossen Menge der eigenen Lösung gewisser Konzentration löst. Ein Spezialfall dieser differentiellen Lösungswärme ist die fiktive, in welchem Falle die Konzentration der Lösung der Sättigungskonzentration entspricht.

[2]) Rec. des Trav. Chim des Pays-Bas **8**, 1 (1889). Speziell S. 121 ff.

[3]) E. von Stackelberg, Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 533 (1898). J. J. van Laar, Lehrb. der mathematischen Chemie. Leipzig 1901, S. 86. W. Jaeger, Die Normalelemente, Halle 1902, S. 22. R. Wegscheider, Sitzber. der kais. Akad. der Wiss. Wien. Math.-naturw. Klasse **114**, Abt. IIb, Februar 1905, S. 215. Monatshefte für Chemie **26**, 647 (1905).

zwar aus einer Reihe von Messungen, die sich über ein grösseres Konzentrationsintervall erstrecken.

Da wir in dem von uns studierten Falle Lösungswärmen in fast gesättigten Lösungen haben messen können, wollen wir uns hier darauf beschränken, eine geeignete Interpolationsformel für die Lösungswärme abzuleiten, die uns instand setzt, aus Messungen von intermediären Lösungswärmen die fiktive abzuleiten.

95. Wir denken uns, nach Bakhuis Roozebooms Vorgang[1]), die Wärmetönung, die den Lösungsakt begleitet, falls eine feste Substanz (B) sich in einem Lösungsmittel (A) auflöst, in zwei Teile zerlegt, und zwar in die Schmelzwärme, die bei der Versuchstemperatur auftreten würde, falls die feste Substanz in die flüssige, unterkühlte Form überführt würde, und die Mischungswärme dieser unterkühlten Flüssigkeit mit dem Lösungsmittel. In sehr speziellen Fällen wird die Mischungswärme gleich Null sein für jedes Mischungsverhältnis, in der Regel aber lässt sich der Verlauf ihres Wertes als Funktion der Konzentration mittels einer Kurve darstellen, deren Form eine ganz beliebige ist.

Ist $x = 0$, bzw. $x = 1$, so fällt selbstverständlich der Begriff „Mischungswärme" fort, so dass also die Kurve in diesen beiden Punkten ihren Ausgangspunkt in der Konzentrationsachse nimmt. Bei der Ableitung der Gleichung für die fiktive Lösungswärme können wir die Mischungswärme im allgemeinen darstellen durch den Ausdruck:

$$Q_x = f(x);$$

wir müssen dann noch, um die Gleichung auf die experimentellen Resultate anwenden zu können, diese Funktion näher feststellen, und es empfiehlt sich deshalb dies bereits vor der Ableitung zu tun.

Die einfachste Annahme, die sich machen lässt, ist wohl die, dass die Funktion ein Maximum aufweist für die Konzentration $x = {}^1/_2$, ferner, dass sie zwischen $x = {}^1/_2$ und $x = 1$ (bzw. $x = 0$) kontinuierlich abnimmt, und schliesslich für $x = 1$ und $x = 0$ den Wert Null annimmt. Die Gleichung:

$$Q_x = f(x) = Cx(1-x)$$

entspricht diesen Anforderungen, die sich leicht aus den Bedingungen:

$$f(x) = 0 \text{ für } x = 0 \text{ bzw. } x = 1,$$

$$f(x) = \frac{C}{4} \text{ für } x = {}^1/_2$$

ableiten lässt.

Sie lässt sich leicht ändern, falls die beiden Komponenten A und B eine oder mehr Verbindungen, $A_m B_n$, zu bilden imstande sind. Dann

[1]) Arch. Néerl. (2) **6**, 430 (1901).

werden die Wärmetönungen meistens Maxima von stärker ausgesprochenem Charakter aufweisen, welchen gegenüber die reinen Mischungswärmen völlig vernachlässigt werden können. Diese Maxima liegen dann in Punkten der Kurve AB, die dieselbe in einfache, rationale Verhältnisse teilt (es stellt ja x die Konzentration in Molekularprozenten dar). In diesem Falle können wir setzen:

$$Q_x = Dx^n(1-x)^m,$$

wenn dieses Maximum der Zusammensetzung einer Verbindung $A_m B_n$ entsprechen soll.

Wir können ja, durch Nullsetzen des Differentialquotienten den Wert des Extremums finden aus der Gleichung:

$$nx^{n-1}(1-x)^m = mx^n(1-x)^{m-1},$$

aus welcher sich für x ergibt:

$$x = \frac{n}{n+m}.$$

Sind mehrere Verbindungen vorhanden, denen die Zusammensetzung $A_m B_n$, $A_p B_q$ usw. zukommt, welche, jede für sich, auf der Kurve der Mischungswärmen, in dem Punkte, der der Zusammensetzung der betreffenden Verbindung entspricht, ein Maximum der Mischungswärme liefern, so lassen sich diese alle in der Kurve aufnehmen, indem wir setzen:

$$Q_x = Cx^n(1-x)^m + Dx^q(1-x)^p + \cdots$$

Dabei kann es selbstverständlich vorkommen, dass die Maxima sich gegenseitig verdecken, und zwar im Zusammenhang mit dem Werte der Koeffizienten C, D, usw., die die Höhe der Maxima bestimmen.

Bezieht sich die Kurve der Mischungswärmen ausschliesslich auf zwei Komponenten A und B, die eine Verbindung nicht bilden, so lässt sich der eventuell beliebige Punkt des Maximums bestimmen, indem man den Koeffizienten von x und $1-x$ einen passenden, gebrochenen Wert gibt.

Wir haben uns hier auf den einfachsten Fall beschränkt, in welchem das Maximum bei $x = 1/2$ liegt.

Auch aus der van der Waalsschen Theorie für binäre Gemische lässt sich ein Ausdruck ableiten, der im einfachsten Falle die Mischungswärme in der Form:

$$Q_x = ax(1-x)$$

darstellt. Hierin ist a eine Funktion der van der Waalsschen Konstanten der binären Komponenten.

96. Wir haben nunmehr die Frage zu beantworten: Wie gross ist die Lösungswärme pro Mol Substanz, falls durch Auflösen einer neuen

Menge derselben die Konzentration der Lösung von x_n auf x_m steigt, die Schmelzwärme (bei der Versuchstemperatur) gleich Q_s ist und für die Mischungswärme der flüssigen Komponenten eine Gleichung von der Form:

$$Q_x = Cx(1-x)$$

gilt, in welcher Q_x die Mischungswärme pro Mol Lösung ist, gebildet beim Mischen von x Molen unterkühltem B und $(1-x)$ Molen von A.

Sehen wir zunächst ab von der Schmelzwärme (bei der Versuchstemperatur) der in Lösung tretenden Menge Stoff, so können wir den übrigen Teil der Wärmetönung beim Auflösen auch betrachten als die Differenz der Wärmetönungen, die auftreten, falls man Anfangs- und Endlösung jede für sich durch Mischen der flüssigen Komponenten darstellt.

Beim Mischen von x_n Molen unterkühltem B mit $(1-x_n)$ Mol A, wobei sich 1 Mol der Lösung bildet, findet eine Wärmetönung statt, die gegeben ist durch:

$$Qx_n = Cx_n(1-x_n). \tag{1}$$

Wird diese Lösung durch Aufnahme von p Molen B auf die Konzentration x_m gebracht, so lässt sich die dafür nötige Menge von B berechnen nach der Gleichung:

$$x_m = \frac{x_n + p}{1 + p},$$

so dass:

$$p = \frac{x_m - x_n}{1 - x_m} \text{ Mole.}$$

Die Menge der Endlösung (Konzentration x_m), die sich in dieser Weise bildet, ist:

$$1 + p = \frac{1 - x_n}{1 - x_m} \text{ Mole.}$$

Werden A und unterkühltes B direkt gemischt, so dass eine Lösung von der Konzentration x_m entsteht, so ist die entsprechende Wärmetönung pro Mol:

$$Qx_m = Cx_m(1-x_m),$$

also für $1 + p$ Mole:

$$C\frac{1-x_n}{1-x_m}x_m(1-x_m) = Cx_m(1-x_n). \tag{2}$$

Die Differenz zwischen (2) und (1) ist die gesuchte Wärmetönung:

$$Cx_m(1-x_n) - Cx_n(1-x_n) = C(x_m - x_n)(1-x_n).$$

Hierzu kommt nun noch die Schmelzwärme von p Molen B:

$$\frac{x_m - x_n}{1 - x_m} Q_s,$$

so dass die Gesamtwärmetönung pro p Mole Substanz:

$$\frac{x_m - x_n}{1 - x_m} Q_s + C(x_m - x_n)(1 - x_n)$$

beträgt.

Pro Mol Substanz ist dieselbe also:

$$Q_i = Q_s + C(1 - x_m)(1 - x_n). \qquad (3$$

Die gemessenen intermediären Lösungswärmen (Q_i) werden sich somit mittels eines derartigen Ausdrucks darstellen lassen, und man wird umgekehrt aus diesen Messungen die Werte von Q_s und C ermitteln können.

Wir suchen aber die fiktive Lösungswärme.

Nun lässt sich mittels einer Überlegung, die ganz analog derjenigen ist, welche uns zur Aufstellung einer Gleichung für die fiktive Volumänderung führte (vgl. S. 436), folgende Beziehung ableiten:

$$Q_f = Q_s + Q_{x_1} + (1 - x_1)\left(\frac{dQ}{dx}\right)_{x = x_1}.$$

Hierin ist Q_f die fiktive Lösungswärme und x_1 die Sättigungskonzentration der untersuchten Lösung.

Da $$Q_x = Cx(1 - x)$$

ist, ergibt sich: $$\frac{dQ}{dx} = C(1 - 2x),$$

somit: $$Q_f = Q_s + Cx_1(1 - x_1) + C(1 - x_1)(1 - 2x_1),$$

oder: $$Q_f = Q_s + C(1 - x_1)^2. \qquad (4)$$

Dieses Resultat hätten wir auch sofort aus unserer Gleichung (3) ableiten können, indem wir für x_n die Sättigungskonzentration x_1 und für x_m den Wert $x_1 + dx_1$ eingeführt hätten, in Übereinstimmung mit dem Begriffe „fiktive Lösungswärme".

Es lässt sich nach obigem leicht einsehen, dass die sog. Kristallisationswärme, d. i. die Wärmetönung, die das Auskristallisieren fester Substanz aus einer übersättigten Lösung begleitet, die dabei in den Sättigungszustand übergeht, nicht mit der fiktiven Lösungswärme identifiziert werden darf[1]). Die Differenz ist von ganz derselben Art wie die, welche zwischen der Volumänderung beim Auskristallisieren einer übersättigten Lösung und der fiktiven Volumänderung besteht. Man könnte

[1]) Wi. Ostwald hat darauf bereits hingewiesen. Vgl. Lehrbuch der allgemeinen Chemie II 2, 801 (Leipzig 1896—1902).

die betreffende Wärmetönung eine negative extramediäre Lösungswärme nennen.

Hat man aus einer Anzahl von Bestimmungen der intermediären Lösungswärmen den Wert von Q_s und C durch Berechnung gefunden, so lässt sich der Wert der fiktiven Lösungswärme mittels unserer Gleichung (4) bestimmen.

Bei den später zu erörternden experimentellen Messungen ist die Differenz zwischen x_n und x_m eine so geringe (1 bis 2%), dass wir für (3) schreiben können:

$$Q_i = Q_s + C\left(1 - \frac{x_m + x_n}{2}\right)^2. \qquad (5)$$

Die Differenz zwischen:

$$\left(1 - \frac{x_m + x_n}{2}\right)^2 \text{ und } (1 - x_m)(1 - x_n)$$

ist bei den von uns untersuchten Konzentrationen höchstens $\frac{1}{2}$ pro Mille.

B. Allgemeine Anforderungen, im Zusammenhang mit der Wahl des untersuchten Systems, an die kalorischen Messungen zu stellen.

97. Es handelt sich jetzt darum, ein Verfahren ausfindig zu machen, das uns in den Stand setzt, mit grosser Genauigkeit eine Anzahl intermediärer Lösungswärmen des Systems *m*-Dinitrobenzol—Äthylazetat zu messen und zwar bei 30·00°, da dies die Temperatur ist, bei welcher die anderen Grössen, welche sich auf das Braunsche Gesetz beziehen, von uns ermittelt wurden.

Zunächst folge hier eine kurze Übersicht der Schwierigkeiten, die hierbei zu umgehen waren. Während man sich meistens damit zufrieden gibt, Lösungswärmen über ein gewisses Temperaturtrajekt zu bestimmen, so wird doch ein Verfahren, das die Möglichkeit bietet, diese Wärmetönungen bei konstanter Temperatur zu ermitteln, zweifelsohne den Vorzug verdienen, und zwar im Zusammenhang mit der Unsicherheit unserer Kenntnisse über den Wert des Temperaturkoeffizienten der fiktiven Lösungswärme.

Da die Temperatur des Kalorimeters bei unseren Untersuchungen etwa 15° oberhalb derjenigen der Umgebung lag, so ist für eine weitgehende Isolierung desselben zu sorgen.

Eine weitere Schwierigkeit bildet die grosse Dampfspannung der Lösungen des *m*-Dinitrobenzols in Äthylazetat (10—12 ccm Quecksilberdruck bei 30°).

Das Kalorimeter ist also abzuschliessen, weil sonst die Verdampfung

des Lösungsmittels aus der Lösung, welcher eine ziemlich grosse Wärmetönung entspricht, genaue Messungen illusorisch machen würde. Die Möglichkeit, die Lösung während des Versuchs zu rühren, muss indes bestehen bleiben, damit der Lösungsvorgang, auch in konzentrierten Lösungen, möglichst beschleunigt wird. Dieses Rühren darf aber weder die Verdampfung begünstigen, noch eine grössere oder unregelmässige Wärmequelle bilden. Es ist somit die Achse der Rührvorrichtung so viel wie möglich reibungslos durch den Kalorimeterdeckel zu führen, während gleichfalls dem Entweichen des Dampfes vorzubeugen war. Ein Quecksilberverschluss kam hierbei nicht in Betracht, da dessen Höhe, im Zusammenhang mit dem grossen Betrage des Dampfdruckes, zu gross ausfallen würde, was in Anbetracht der Dimensionen des Zylinders *G* (Fig. 6) auf Schwierigkeiten geführt haben würde. Ausserdem aber würde das Material eines derartigen Verschlusses den Wasserwert des Kalorimeters in unerwünschter Weise erhöht haben, und dies würde dann die Genauigkeit der Temperaturmessung beeinträchtigen.

Auch ist es sehr schwierig, mit einer Menge des Lösungsmittels zu arbeiten, die $^1/_2$ Liter übersteigt. Dies würde nicht nur grosse Mengen desselben erfordern, welche ziemlich schwierig darzustellen sind, da an das Lösungsmittel hohe Anforderungen betreffs seiner Reinheit zu stellen sind, es würde auch die Verwendung grösserer Mengen des festen Stoffes erfordern, falls es sich darum handelt, eine geeignete Wärmetönung hervorzurufen, mit deren Grösse die Genauigkeit der Versuche in engem Zusammenhange steht. Gegen die Verwendung eines kleinen Kalorimeters spricht die Tatsache, dass die Wärmekapazität desselben nebst Inhalt gering ist, so dass Strahlung und Leitung eine viel grössere Rolle spielen. Dies wird hier noch bedeutend ungünstiger, da Äthylazetat, wie die meisten organischen Verbindungen, eine viel geringere spez. Wärme hat (etwa 0·47) als Wasser; das nämliche gilt für die hier benutzten Lösungen.

Bei den Vorversuchen hat sich dementsprechend herausgestellt, dass, falls man so viel fester Substanz in Lösung brachte, dass der Temperaturfall etwa 2° betrug, der Nachgang des Thermometers etwa 0·019° pro Minute betrug; derselbe wurde dann natürlicherweise nicht konstant, sondern nahm regelmässig mit der Zeit ab.

98. Zur Berechnung der Wärmetönung aus dem Temperaturfall ist die Kenntnis der spezifischen Wärme der benutzten Lösung erforderlich. Es ist also am einfachsten, diese sofort nach der Bestimmung der Lösungswärme für die dabei entstandene Lösung zu ermitteln. Für die praktische Bestimmung ist es dagegen ein grosser Nachteil, dass nach dem

Messen der Lösungswärme, die sich als negativ herausstellte, die Temperatur der Lösung so weit gesunken ist, dass man stundenlang hätte warten müssen, bevor durch Wärmeaufnahme die Temperatur des Kalorimeters so weit gestiegen sein würde, dass der Gang des Thermometers wieder gering genug geworden ist, dass man die spez. Wärme genau hätte feststellen können. Dies liesse sich am einfachsten durchführen durch Zufuhr einer genau bekannten Menge elektrischer Energie. Für organische Stoffe ist dieser Weg von Mills und Mac Rae[1]) betreten; bei ihren Untersuchungen, bei denen sie ein geschlossenes Kalorimeter benutzten, sahen sie indes von einem Rühren der Flüssigkeit ab, so dass wir ihnen, gerade wo es einen der wichtigsten Teile des Kalorimeters betrifft, nicht folgen konnten. Sie verwendeten für die Erwärmung des Kalorimeters einen ausgespannten Manganindraht, der über die Benutzung einer Glühlampe den grossen Vorteil bietet, dass die Erwärmung infolge des direkten Kontaktes des Drahtes mit dem Inhalt des Kalorimeters momentan und über eine grössere Oberfläche stattfindet. Eine Isolierung des Drahtes ist nicht nötig, da die betreffenden organischen Flüssigkeiten sehr schlechte Leiter sind.

99. Mehrere der hier aufgezählten Schwierigkeiten lassen sich umgehen, indem man die Bestimmung der Lösungswärme mit der der spez. Wärme der Lösung kombiniert. Dies lässt sich erreichen durch Kompensation des negativen Wärmeeffekts, das den Lösungsvorgang begleitet, mittels auf elektrischem Wege zugeführter Wärme. Letztere wird dabei so reguliert, dass die Temperatur des Kalorimeters während des Lösens soviel wie möglich konstant bleibt und dass speziell Anfangs- und Endtemperatur des Versuches dieselben sind.

Wir fanden später, dass dieses Prinzip von Brönsted[2]) bereits früher angewendet worden ist, während von Steinwehr[3]) in dem Falle, wo es sich um eine positive Wärmetönung handelte, einen etwas abweichenden Weg eingeschlagen hat. Beide Autoren schickten während einer gemessenen Zeit einen Strom von konstanter Stärke in ihr Kalorimeter und brachten eine Korrektion an für die restierende Temperaturdifferenz.

Bei dem von uns befolgten Verfahren war es möglich, während des Versuchs die Wärmeentwicklung in dem benutzten Drahtwiderstand beliebig zu ändern, indem man die E. K. an den Enden des Drahtes

---

[1]) Journ. Phys. Chem. **14**, 797 (1910); **15**, 54 (1911).

[2]) D. Kgl. Svenska Vidensk. Selsk. Skrifter (7) **2**, (1906); Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 645 (1906).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 229 (1901); vgl. auch daselbst **38**, 105 (1901).

variierte. In dieser Weise lassen sich die Temperaturschwankungen des Kalorimeters innerhalb viel engerer Grenzen halten, als wenn die Energie, welche durch den Draht strömt, während des ganzen Versuchs konstant ist. Es ändert sich ja die Lösungsgeschwindigkeit während des Versuches fortwährend; zu Anfang ist sie bedeutend grösser als gegen Ende des Versuches.

Bei unseren definitiven Versuchen ist indes ein Mittel gefunden worden, die Lösungsgeschwindigkeit während einer Bestimmung beliebig, innerhalb gewisser Grenzen, zu beschleunigen. Infolgedessen war das Anbringen einer Änderung in der zugeführten elektrischen Energie weniger wichtig, obwohl dieses Verfahren dennoch, sei es auch in geringerem Masse als bei den Vorversuchen, zur Anwendung kam. Die Vorteile dieser Methode sind zahlreich; als die wichtigsten nennen wir:

1. Die Lösungswärme wird bestimmt bei der Temperatur selbst, um welche es sich handelt, nicht über ein Temperaturtrajekt.

2. Der Wasserwert des ganzen Kalorimetersystems braucht nur angenähert bekannt zu sein; man muss denselben kennen, damit es möglich ist, bei nicht völliger Kompensation der negativen Lösungswärme eine Korrektion für die noch restierende Temperaturdifferenz anzubringen. Auch bei der Berechnung der Strahlungskorrektion wird der Wasserwert benutzt.

3. Infolge der geringen Abweichung von der Anfangstemperatur, die das Kalorimeter während des Auflösens der festen Substanz erfuhr (bei der Anfangstemperatur befindet sich das Kalorimeter im Strahlungsgleichgewicht mit seiner Umgebung), war die anzubringende Strahlungskorrektion eine sehr geringe. Ausserdem wurde dafür gesorgt, dass die Kalorimetertemperatur sich während des Versuchs ungefähr ebensolange und ebensoviel unterhalb als oberhalb der Anfangstemperatur befand.

4. Die Bestimmung des Wasserwertes, dessen Kenntnis, wie bereits oben bemerkt wurde, bei diesem Verfahren eine sehr untergeordnete Rolle spielt, kann unmittelbar auf die der Lösungswärme folgen.

5. Schliesslich ist es bei Benutzung dieses Verfahrens möglich, Bestimmungen in grösserer Nähe der Sättigungskonzentration auszuführen als wenn man ein solches wählt, bei dem eine Temperaturerniedrigung während des Lösungsaktes stattfinden kann. Im letztgenannten Falle ist ja bei jener niedrigeren Temperatur die Sättigungskonzentration eine geringere als bei 30°, so dass die bei dem Versuche erreichte Endkonzentration der Sättigungskonzentration bei jener niedrigeren Temperatur sehr nahe kommen, eventuell selbst überschreiten könnte. Darum würde der Versuch zu lange dauern, bzw. völlig misslingen, da neue Mengen

fester Substanz nicht in Lösung gehen könnten. Ein Beispiel möge dies beleuchten: Setzen wir den Fall, der Versuch 11 (Tabelle 14, S. 501), wäre ohne elektrische Kompensation ausgeführt worden und die Endtemperatur möge dabei 29° gewesen sein. Bei dieser Temperatur beträgt die Löslichkeit nach Gleichung (3) auf S. 406 20·98%. Die Konzentration während der tatsächlich ausgeführten Bestimmung stieg von 19·96% auf 20·96% (in demselben Mass ausgedrückt); sie hätte somit praktisch den Sättigungszustand in diesem Fall erreicht. Dann aber hätte der Versuch viel zu lange gedauert, wie sich aus Versuch 9 schliessen lässt, der später höher erörtert werden wird.

In Versuch 10 stieg die Konzentration von 19·95% auf 21·06%; die Endkonzentration würde also bei 29° der einer bei dieser Temperatur übersättigten Lösung entsprechen.

100. Zur Bestimmung der intermediären Lösungswärme waren folgende Werte zu ermitteln:

1. Das Gewicht der festen Substanz, die in Lösung gebracht wurde;
2. Das Gewicht der Lösung, in welcher man diesen Stoff auflöst;
3. Die Konzentration der letztgenannten Lösung, oder die der durch den Versuch entstandenen;
4. Der Temperaturgang, Anfangs- und Endtemperatur bei der Bestimmung der Lösungswärme, sowie die entsprechenden Werte bei der Bestimmung des Wasserwertes;
5. Die Potentialdifferenz an den Enden des Heizdrahtes sowie auch dessen Widerstand bei beiden Versuchen.

101. Wir wollen uns nun den hierbei verwendeten Apparaten und Messinstrumenten zuwenden.

C. Die benutzten Apparate und Messinstrumente.

a) Das Kalorimeter und die Rührvorrichtung.

Das Kalorimeter *C*, aus Kupfer angefertigt, hatte einen Inhalt von zirka 0·6 l. Seine Höhe und Durchmesser betrugen 13 bzw. 8·8 cm (siehe Fig. 6, 1 : 5). Bei den Versuchen wurde es bis etwa 3 cm unterhalb des Randes gefüllt. Dieser war mittels eines 4 mm dicken Messingringes verfestigt, der an zwei einander gegenüberliegenden Stellen über etwa 1 cm auf die halbe Stärke gebracht war, so dass zwei Stutzen, die sich auf der Innenseite des Deckels befanden, durchgelassen wurden.

Waren diese Stutzen beim Aufsetzen des Deckels an den genannten beiden Stellen vorbei, so liefen sie beim Drehen des Deckels gegen zwei schräge Flächen, die sich auf der unteren Seite des Deckels be-

Fig. 6.

fanden, fest, und klemmten den Rand des Kalorimeters gegen den Deckel, nach der Art eines Bajonettverschlusses. Zuvor hatte man einen dünnen Kautschukring mittels Vakuumfett auf die untere Seite des Deckels geklebt. Dieser Ring hatte einen derartigen Durchschnitt, dass

er gerade zwischen den Rand des Kalorimeters und dem Deckel eingeklemmt wurde, wenn D aufgedreht wurde. Das benutzte Vakuumfett, ein Gemisch von Vaselin und Kautschuk, blieb auch bei längerer Berührung mit dem Dampf des Äthylazetats zähe und verflüssigte sich nicht, so dass die Lösung im Kalorimeter davon nichts aufnahm.

Das Kalorimeter stand auf zwei kleinen Glasfüssen PP und auf der scharfen Kante einer vertikal aufgestellten Glasscheibe R.

Ferner wurde es in einer bestimmten, unveränderlichen Lage gehalten durch zwei seitlich angebrachte Tuben BB, die genau über zwei längere Glasfüsse $P_1 P_1$ glitten. Die Glasscheibe war so angebracht, dass sie diejenige Stelle des Kalorimeterbodens stützte, an welcher bei den Bestimmungen das Kölbchen ruhte, das die feste Substanz enthielt. Die Glasscheibe und die Füsse waren unverrückbar in eine flache Holzscheibe A angebracht, die sich mit geringem Zwischenraum am Boden des doppelwandigen Kupferzylinders G befand. Die Scheibe liess sich mittels kleiner Holzkeile in G festlegen. Der Deckel des Kalorimeters ist an fünf Stellen von Öffnungen versehen. Eine derselben wird von dem Thermometer T durchsetzt, das mittels eines Korkes darin aufgestellt ist. Auf die beiden Bohrungen I war ein Schraubgewinde geschnitten; sie lassen die starken Messingstangen durch, welche ein Gestell tragen, auf das der Heizdraht lag. Bei I sind diese Stangen mittels zweier Elfenbeinschrauben von dem Metall des Deckels isoliert. Die Stangen WW sind in die Elfenbeinschrauben eingeschraubt, während die untere Seite dieser Schrauben auf Gummiringen ruht, die dem Verdampfen des Lösungsmittels durch die Schraubgänge vorbeugt. Das Gestell, das den Heizdraht trägt, besteht aus zwei vertikalen Kupferstreifen, zwischen denen sich oben und unten zwei horizontale, flache Spielmarken aus Knochen befinden. In diese waren an den voneinander abgewendeten Rändern etwa zwanzig Einschnitte gemacht, die je 1·5 mm auseinander lagen. Man legt den Heizdraht in diese Einschnitte, so dass die Windungen sich nicht berühren können. Der Draht selbst war aus Manganin, seine Stärke betrug 0·15 mm, die Länge etwa 2 m. Der Widerstand war 24 Ω pro Meter. Der Draht wurde während einiger Stunden auf etwa 150° erwärmt, wodurch künstliches Altern erreicht wurde. Ein wenig oberhalb der Schrauben S waren starke Kupferdrähte an die Stangen gelötet. Die Drähte waren über den grössten Teil ihrer Länge isoliert.

Die zwei übrigen Bohrungen des Kalorimeterdeckels wurden von längeren, dünnen geraden Rohren durchsetzt, die die Stange J durchliessen, welche zum Zerstossen des Kölbchens M benutzt wurde, sowie

die Achse des Rührers *U*. Letzterer hatte zwei flache Schaufeln, am unteren Ende einen Propeller mit vier Schaufeln.

Die Achse von *U* passte sehr genau in die betreffende Röhre, lief darin aber äusserst leicht. Die Verdampfung durch den Zwischenraum zwischen der Achse und der Röhre, welche infolge der Länge des so gebildeten Kapillarraumes an sich bereits gering war, wurde noch dadurch stark herabgesetzt, dass man den Teil der Achse, welcher in der Röhre läuft, mit Vakuumfett schmierte. In gleicher Weise wurde ein vorzüglicher Verschluss bei der Stange *J* erzielt. Infolge dieser Anwendung des Vakuumfetts war die Verdampfung nur äusserst gering. Sie betrug in 24 Stunden nur 150—200 mg.

Das Kalorimeter wurde vor und nach jeder Bestimmung gewogen, während zur Berechnung der Konzentration das zuletzt ermittelte Gewicht in Rechnung gezogen wurde, da dies innerhalb einer Stunde nach dem Versuch bestimmt wurde. Die Stange *J* trug an ihrem unteren Ende, bei *Z*, und etwas tiefer, zwei angelötete Ringe. Der untere Ring war so weit, dass er auf dem Kölbchen *M* ruhte, und zwar auf dessen breitesten Teil. Drei nach innen gerichtete Spitzen ermöglichten die Zertrümmerung des Kölbchens auch durch leises Schlagen auf *J*. Es ist entschieden nötig, dass hierbei ein nur geringer Kraftaufwand erfordert wird; andernfalls würde man das Kalorimeter aus seiner Lage bringen und dies hätte dann zur Folge, dass die Achse *U* sich mit grösserer Reibung in dem betreffenden Rohre drehen würde, so dass eine entsprechende Änderung in der Reibungswärme eintritt.

Man hängt das Kölbchen *M* an *J* auf, indem man die ausgezogene Glasspitze derselben durch den Ring *Z* steckt und die Spitze sodann umbiegt. Setzt man den Deckel des Kalorimeters auf, so kommt zu gleicher Zeit das Kölbchen an die richtige Stelle.

Ein zweiter Vorteil dieser Art und Weise des Aufhängens von *M* war, dass der Hals beim Zertrümmern des Kölbchens an *Z* hängen blieb und nicht von dem Rührer gegriffen werden konnte.

Der doppelwandige Zylinder *GG*, welcher als Vakuummantel funktionierte, liess sich mittels einer Gaedeschen Ölpumpe evakuieren. Am oberen Ende war der Zylinder von einem mehrere Millimeter dicken Zinkrand versehen, auf welchem sich ein schwerer Deckel, gleichfalls aus Zink verfertigt, mittels der 12 Flügelschrauben *HH* aufschrauben liess. Eine zwischen *E* und dem Deckel *F* eingelegte dickere Gummiplatte bildete einen wasserdichten Verschluss. Der Deckel *F* trug fünf längere Röhren, die, wenn das Kalorimeter sich an Ort und Stelle befand, mit den Bohrungen im Kalorimeterdeckel korrespondierten.

Der Zylinder *G G* stand in einem Wasserthermostaten (Inhalt etwa 30 Liter), in welchem sich ein grösserer Toluolregulator (Inhalt des Gefässes etwa 400 ccm), ein Beckmannsches Thermometer *T'*, sowie ein Rührer *K* befanden. Letzterer trug ausser der sehr grossen Schaufel *V* einen Propeller. Die Temperatur dieses Thermostaten liess sich innerhalb weniger Tausendstel Grade konstant halten.

Der Thermostat war abgedeckt mit einer Platte aus Äternit, in welcher die nötigen Ausschnitte angebracht waren. Die Seitenwand des Thermostaten war mit einer Decke aus Baumwolle gegen die Umgebung isoliert. Da die Reibungswärme, die der Rührer entwickelt, in hohem Masse von dessen Geschwindigkeit abhängt, war dafür zu sorgen, dass in möglichst konstanter Weise in dem Kalorimeter gerührt wurde. Wir erreichten dies durch Benutzung eines Elektromotors *e*, auf dessen Achse sich eine Schnecke befand, die die grosse Geschwindigkeit des Motors stark reduzierte. Die Zahnräder *H* brachten die Geschwindigkeit des Rührers auf etwa 100 Touren pro Minute. Der Motor wurde von dem Strom des städtischen Elektrizitätswerkes getrieben. Der Gang war ein sehr regelmässiger und variierte während der ganzen Dauer einer Bestimmung höchstens um 1 %. Die Übertragung von *d* auf den Rührer fand mittels einer biegsamen Welle aus dickwandigem Gummischlauch statt, die zwischen *a* und *l* eingeschaltet war.

b) Die Messung der Temperatur und deren Regulierung.

102. Zur Kontrolle der Temperatur des Thermostaten benutzten wir ein Beckmannsches Thermometer T_1, das in $^1/_{100}{}^0$ geteilt war. Das Thermometer, welches sich im Kalorimeter befand, war ein derartiges Instrument (P. T. R. No. 52839), das gleichfalls in $^1/_{100}{}^0$ geteilt, und von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt kontrolliert war. Eine Tabelle, den Gradwert bei verschiedenen Temperaturen enthaltend, sowie die Korrektionen für das Kaliber, war demselben beigegeben. Wir hatten diese Daten nur bei der Bestimmung des Wasserwertes zu benutzen; bei den Versuchen über die Lösungswärme hätten wir uns mit irgendwelchem empfindlichen Instrument begnügen können.

Ursprünglich beabsichtigen wir, die Temperatur mit einem Thermoelement zu messen. Zwei Gründe bestimmten uns, davon abzusehen. Erstens war die Genauigkeit, die sich mittels eines gewöhnlichen Beckmannthermometers mit in $^1/_{100}{}^0$ geteilter Skala erreichen lässt, genügend für unsere Zwecke, im Zusammenhang mit der Präzision, die sich bei den anderen, von uns ermittelten Grössen der Braunschen Gleichung, erreichen lässt. Deshalb wurde denn auch ein weit empfind-

licheres Beckmannsches Thermometer, das zu unserer Verfügung stand, nicht benutzt. Der zweite Grund, aus welchem wir von der Verwendung eines Thermoelements absahen, war folgender: Ist die Empfindlichkeit des benutzten Thermoelements 0·0001°, so wird der Ausschlag des Galvanometers bei einer Temperaturdifferenz von 0·1°, wie sie bei manchen unserer Bestimmungen der Lösungswärme zeitweilig auftritt, zu gross. Dann muss die auftretende Thermokraft zum grössten Teil kompensiert werden. Dies gilt a fortiori für die Temperaturdifferenz von etwa 0·5°, die bei den Bestimmungen des Wasserwertes auftrat.

Ein Kompensationsapparat, frei von Thermoströmen, befand sich nicht in unserem Besitze, war auch infolge des Krieges nicht zu beschaffen. Da die Genauigkeit dabei keinen Schaden litt, entschlossen wir uns, die Messungen mit den vorhandenen Instrumenten auszuführen. Der einzige Nachteil, den die Verwendung des Thermometers T hier zur Folge hat, war, dass die Wärme aus dem Raume G zu den aus demselben herausragenden Teil des Thermometers abgeleitet wurde. Deshalb war es notwendig, die Temperatur des Arbeitsraumes möglichst konstant zu halten. Wir haben dieselbe dann auch kontrolliert, wobei ein selbstregistrierendes Thermometer von Richard Frères in Paris zur Verwendung kam, das neben dem Thermometer T auf der Äternitplatte aufgestellt wurde.

Damit der Inhalt des Kalorimeters bei einer Zimmertemperatur von etwa 17° etwa 30·00° wurde, war die Temperatur des Thermostaten auf 30·4° zu regulieren. Diese höhere Temperatur ist erforderlich, um den Wärmeverlust zu kompensieren, der infolge der Strahlung und Leitung der aus dem Thermostaten herausragenden Teile stattfindet. Es sind noch zwei andere Effekte zu nennen, die Einfluss üben auf die Temperatur des Kalorimeters. Es sind dies die Verdampfung des Äthylazetats, welche eine, wenn auch nur geringe Abkühlung zur Folge hat, und die Reibung der Achse des Rührers, welche einen entgegengesetzten Effekt hat. Haben diese Störungen einen konstanten Wert, was möglich ist, falls Rührgeschwindigkeit, Zimmertemperatur und die übrigen Umstände, welche die Grösse dieser Störungen bestimmen, für sich konstant sind, so hält es nicht schwer, die Temperatur des Kalorimeters während längerer Zeit auf 30·00° konstant zu halten.

Zu diesem Zwecke hat man nur bei bestimmter Thermostatentemperatur so lange zu warten, bis die Temperatur des Thermometers T sich nicht mehr ändert. Stimmt diese nicht mit 30·00° überein, aber z. B. mit einer niedrigeren Temperatur, so erhöht man die des Thermostaten. Nach einigem Probieren gelingt es in dieser Weise leicht,

die Temperatur des Kalorimeters genau auf 30·00° zu bringen und zu erhalten. Einige Bemerkungen über das Ablesen des Thermometers T mögen hier noch Platz finden. Vor jeder Ablesung wurde während einiger Sekunden mittels eines kleinen, elektrisch angetriebenen Korkhammers, auf T geklopft. Es hatte sich nämlich bei speziell dazu angestellten Versuchen, sowohl bei diesem als bei einem empfindlicheren Instrument (Teilung in 0·002°) herausgestellt, dass ununterbrochenes Klopfen eine sehr unregelmässige Wärmeentwicklung hervorrief. Dies ist dahin zu erklären, dass das Thermometer, welches mittels eines Korkes in den Deckel des Kalorimeters eingesetzt war, seine Erschütterungen auf den Kork überträgt, die dort absorbiert werden und so zum Entstehen einer sehr unregelmässigen Wärmequelle Anlass geben, die die genannten Störungen erzeugte.

c) Die Apparate zur Bestimmung der Potentialdifferenz und des Widerstandes.

103. Das Hauptinstrument, das hierbei zur Verwendung kam, war ein Potentiometer (Nr. 15187) von Nalder Bros. & Co. in London. Es bietet den Vorteil, dass die Messungen sich damit schnell ausführen lassen. Dies war in unserem Falle von grosser Bedeutung, besonders dann, wenn während einer Bestimmung der Lösungswärme die E. K. des Erwärmungsstromes mehrmals geändert werden musste, während doch der ganze Vorgang sich in wenigen Minuten abspielt.

In Fig. 7 ist die Schaltung dieses Apparates angegeben, dessen Konstruktion auf dem Prinzip der Poggendorffschen Kompensationsmethode fusst[1]).

Das Potentiometer haben wir auf seine Richtigkeit untersucht, wobei sich herausstellte, dass es einen sehr geringen Fehler enthielt, der korrigiert wurde. Bei dieser Untersuchung benutzten wir die beiden Rheostaten W_1 und W_2 (jeder zu 11111·11 Ω), die von der Firma Hartmann & Braun, Frankfurt a. M. geliefert, und von der Phys. Techn. Reichsanstalt untersucht waren. Die Korrektionen dieser Widerstandssätze waren so gering, dass dieselben für unsere Messungen nicht in Betracht kamen.

Die zu messende E. K. wird an die Klemmen (B_+ B_-) des Potentiometers angelegt; an (A_+ A_-) wird ein Normalelement angeschlossen.

---

[1]) Vgl. J. A. Flemming, Handbook for the electrical Laboratory and Testing Room. London 1901. Bd. II, S. 138 ff.

104. Die Normalelemente N_1, N_2 und N_3 liessen sich mittels des Umschalters P_4 (eines Paraffinblockes, der die nötigen mit Quecksilber gefüllten Bohrungen enthielt, gleichfalls an das Potentiometer schalten (A_+ A_-). Dieselben dienten zur Eichung des Arbeitsakkumulators.

Fig. 7.

N_1 und N_2 waren zwei Westonelemente mit fester Phase, N_3 ein Clarkelement, gleichfalls mit Bodenkörper. Diese Elemente befanden sich in einem Thermostaten, der stets auf 25·0° gehalten wurde. Vor, während und nach unseren definitiven Messungen haben wir diese Elemente untereinander verglichen. Als E. K. des Westonelements bei 25·0° ist der Wert **1·0181** Volt angenommen worden. Das Verhältnis der E. K. der Weston- und Clarkelemente bei 25° wurde gefunden:

21. Februar 1918 1·3947,
18. März 1918 1·3947,
27. März 1918 1·3948,

während man für dieses Verhältnis nach den bekannten Temperaturformeln[1]) den Wert 1·3946 berechnet.

105. Der Multiplikator des Potentiometers, dessen Sollwert 10 betrug, hatte tatsächlich den Wert 9·9975.

106. Das benutzte Galvanometer (Deprez-d'Arsonval), gleichfalls von Nalder Bros. & Co. in London geliefert, war nach Julius[2]) erschütterungsfrei aufgehängt. Es wurde mittels eines Fernrohrs und Skala abgelesen. Das Verschieben des Kontaktes auf dem Kreise D des Potentiometers um eine Einheit erzeugte einen Ausschlag von drei bis vier Skalenteilen des Galvanometers; dies entsprach einer Potentialänderung von 1 : 15000.

107. Schliesslich haben wir in unsere Schaltung noch aufgenommen: ein Weston-Milliampèremeter M, das speziell bei den vorläufigen Eichungen und Messungen gute Dienste leistete als weniger empfindliches Galvanometer. Mittels der Wippe P_1 liess sich beliebig das Galvanometer bzw. M einschalten. In den Strom, der zur Erwärmung des Kalorimeters benutzt wurde, waren hintereinander aufgenommen: die Wippe P_2, die uns in den Stand setzte, den Strom entweder durch die Erwärmungsspirale im Kalorimeter zu schicken, oder durch eine zweite Manganinspirale von gleichem Widerstande, die den Zweck hatte, den Strom der Batterie vor dem Versuch durch längeres Schliessen konstant zu machen. Ferner ein Ampèremeter J (gleichfalls ein Instrument von der Weston-Cie.), das zur allgemeinen Kontrolle diente, und die Wippe P_3, die gestattete, den Strom durch die bereits genannten Rheostaten W_1 bzw. W_2 zu schicken.

Die starken Kupferdrähte WW (Fig. 6), führen zur Wippe P_2 (vgl. die schematische Zeichnung Fig. 7), während die Verzweigung bei ff zu den Schrauben (V_+ V_-) führt, so dass das Potentialgefälle S entlang und der Widerstand von S gemessen werden konnte.

d) Die Wägungen und die Zeitmessung.

108. Die Wägungen des Kalorimeters sowie die der Lösungen, wurden mit einer Wage von Becker's Sons-Rotterdam ausgeführt. Die Empfindlichkeit derselben war bei den hier in Betracht kommen-

[1]) Vgl. W. Jaeger, Die Normalelemente, Halle 1902.
[2]) Wied. Ann. 56, 151 (1895); Zeitschr. f. Instr. 16, 267 (1896).

den Belastungen 0·01 g. Die benutzten Gewichte waren verglichen mit denen, die bei den Wägungen auf der Bungeschen Wage (vgl. S. 401) verwendet wurden; sie waren weiter untereinander justiert worden.

109. Für die Messung der Zeiten, während welcher eine bestimmte elektrische Energie dem Kalorimeter zugeführt wurde, benutzten wir eine Stopuhr. Der $^1/_5$-Sekundenzeiger derselben war ein sogenannter „Splitting-index". Bei einem Druck auf einen Stift, welcher seitlich angebracht ist, macht einer dieser Zeiger Halt, während der andere weitergeht. Nachdem man den Stand des ersteren abgelesen und notiert hat, drückt man auf denselben Stift: der Zeiger springt nach und läuft nun mit dem anderen weiter.

Diese Uhr blieb Tag und Nacht im Gang und wurde täglich verglichen mit einer „Zenith"-Uhr, wobei sich ergab, dass die Differenz zwischen beiden niemals mehr als drei Sekunden pro Tag betrug. Die „Zenith"-Uhr kontrollierten wir mit einer Pendeluhr, deren Abweichung und Gang durch Vergleich mit dem Zeitmesser des hiesigen Astronomischen Observatoriums bekannt waren. Der Gang der „Zenith"-Uhr betrug pro Tag — 1 Sek. (— 90 Sek. in 3 Monaten).

D. Die Arbeitsmethode.

110. Von einer bei allen Bestimmungen im ganzen Konzentrationsgebiet der Lösungen gültigen Methode, konnte nicht die Rede sein. In mehreren Punkten war, je nach der benutzten Lösung, das Versuchsverfahren derart abzuändern, dass die Verhältnisse sich für jede Konzentration so günstig als möglich gestalteten. Wir werden diese Änderungen an den betreffenden Stellen beschreiben.

Die Lösungsgeschwindigkeit des faserigen *m*-Dinitrobenzols in reinem Äthylazetat sowie in den verdünnten Lösungen, war eine so grosse, dass zur genügend schnellen Kompensation der negativen Lösungswärme innerhalb sehr kurzer Zeit eine ziemlich grosse elektrische Energie der Lösung zugeführt werden müsste. Dann würde aber der relative Fehler in der Zeitmessung gross ausfallen, und es würde schwer halten, die betreffende E. K. an den Enden der Erwärmungsspirale innerhalb so kurzer Zeit genau zu messen. Es gelingt nicht, durch Ändern der Rührgeschwindigkeit im Kalorimeter die Lösungsgeschwindigkeit genügend herabzusetzen, so dass wir die Art und Weise der Verteilung des festen Stoffes als Faktor zur Änderung der Lösungsgeschwindigkeit herangezogen haben. Zu diesem Zweck wurde die feste Substanz in vier verschiedenen Weisen behandelt; die so erhaltenen Formen brachte man

dann im reinen Lösungsmittel, sehr verdünnten Lösungen, in mässig verdünnten, in konzentrierteren, bzw. in fast gesättigten zum Auflösen. In dieser Weise verfahrend, liess sich erreichen, dass der Lösungsvorgang sich in 12 bis 17 Minuten vollzog.

Das erste Verfahren zur Vorbereitung der festen Substanz bestand darin, dass man das geschmolzene *m*-Dinitrobenzol in kleinen Glasröhren (Lumen 9 mm) schnell abkühlte, das Rohr zerschlug und die so erzeugten Stäbchen in Zylinder von etwa 1 cm Länge zerschnitt. Mit diesen Stücken wurde dann das Glaskölbchen gefüllt, das beim Versuch im Kalorimeter zerstossen wurde. Die Substanz, die bei den Versuchen mit mässig verdünnten Lösungen zur Verwendung kam, goss man nach dem Schmelzen in ein weites Reagenzrohr; den in dieser Weise bei langsamer Abkühlung gebildeten Zylinder zerschnitt man in flache Scheiben von etwa 1 mm Höhe, die aber, da die Substanz beim langsamen Abkühlen in langen Prismen in der Richtung der Achse des Rohres kristallisiert, in kleine kubische Blöcke zerfielen. Dies liess sich am besten erzielen, wenn man die Zylinder beim Zerschneiden um ihre Achse drehte.

Wenn es sich um Versuche in konzentrierten Lösungen handelte, wählte man als Ausgangsmaterial die sehr fein verteilte, faserige, feste Substanz, wie dieselbe sich beim gestörten Kristallisieren aus Alkohol bildet. Man drückte den Stoff mittels eines Rührstabes zu Pastillen zusammen, deren Grösse denen der Zylinder, nach dem ersten Verfahren dargestellt, entsprach.

Bei den konzentriertesten Lösungen kam die fein verteilte Substanz ohne weitere Vorbehandlung direkt zur Verwendung.

111. Die bei den Versuchen benutzte Menge fester Substanz, die in das Kölbchen *M* eingewogen wurde, betrug 11 bis 18 g, während das Gewicht der in das Kalorimeter eingewogenen Menge der Lösung sich meist auf etwa 500 g stellte. Bei den konzentrierten Lösungen, deren Dichte grösser ist als die der verdünnteren, war dieses Gewicht etwas grösser, weil man dafür zu sorgen hatte, dass sowohl die Thermometerkugel wie auch die Erwärmungsspirale sich genügend tief unterhalb der Oberfläche der Flüssigkeit befanden. Das Gewicht von fester Substanz und Lösung war so gewählt, dass die Temperaturerniedrigung bei Verwendung des gewöhnlichen kalorimetrischen Verfahrens etwa 0·8 bis 1·3° betragen haben würde, ein Wert, der sich als Quotient der zur Kompensation zugeführten Wärmemenge und des Wasserwertes des Systems, wie sie bei den Bestimmungen gefunden werden, berechnen lässt.

Nachdem das mit der festen Substanz gefüllte Kölbchen gewogen ist, zieht man den Hals desselben aus, schmilzt ihn ab und bringt das Kölbchen (das zuvor leer gewogen war) in der oben (S. 479) beschriebenen Weise an seinen Platz.

112. Nach dem Wägen des Kalorimeters (+ Deckel + Thermometer + Kölbchen mit Inhalt) gaben wir die betreffende Lösung in dasselbe und stellten aufs neue das Gewicht fest. Diese Lösung, deren Konzentration annähernd bekannt war, war auf zirka 32° vorgewärmt worden. Man setzte nunmehr das Kalorimeter in den Zylinder *GG* ein, wobei dafür gesorgt wurde, dass sich die Tuben *B* über die Glasfüsse $P_1 P_1$ schoben, und dass das Kalorimeter und der Holzblock *A* unbeweglich waren. Während dieser Manipulationen wurde das Vakuum in *GG* wieder hergestellt; das Leck der Verbindungen war indes so gering, dass die Luftpumpe nur wenig benutzt wurde.

Man bringt den Deckel *F* an seine Stelle und zieht die Schraubenmuttern *H* an; sodann wird soviel Wasser von 30·5° in den Thermostaten gegossen, bis derselbe bis etwa 2 cm unter dem oberen Rande der Röhren gefüllt war (vgl. die gestrichelte Linie in Fig. 6).

Die Verbindungen bei *W* und *f* werden hergestellt, und der Erwärmungsstrom durch Umlegen der Wippen P_2 und P_3 geschlossen; infolgedessen wird das Kalorimeter, dessen Temperatur inzwischen unterhalb 30° gefallen war, elektrisch erwärmt. Im Anfang verlor das Kalorimeter durch Leitung und Strahlung mehr Wärme, als ihm in dieser Weise zugeführt wurde. Bald änderte sich dies und man konnte durch Einschalten von grösseren Widerständen in den Rheostaten, welcher sich im Stromkreis der Erwärmungsspirale befand, die im Kalorimeter entwickelte Wärme stets geringer machen.

113. In der Zwischenzeit wurde die Rührvorrichtung in Ordnung gebracht. Dies musste mit grösster Sorgfalt geschehen, damit Reibung und Torsion möglichst vermieden wurden. Zu diesem Zwecke setzte man auf die Achse von *U* (deren oberer Teil durch einen darüber geschobenen dünnwandigen Gummischlauch gegen Wärmeverlust geschützt war) die Kuppelung *l*, schob in das Röhrchen *a* eine kleine Stange, die so lang war, dass sie fast bis *l* reichte, und stellte dann den Elektromotor, der bisher ganz zur Seite des Thermostaten gestanden hatte, so auf, dass *a* genau vertikal über *l* kam. Sodann wird die Stange entfernt, indem man *cc* losschraubt; die kleine Messingplatte *b*, auf welche *a* aufgelötet ist, bringt man wieder an ihre Stelle. Ein dickwandiger Gummischlauch, den man über *a* und *l* schiebt, vermittelte die Übertragung der Bewegung des Motors auf *U*.

Nachdem der Motor während einiger Stunden im Gang gewesen war, blieb dessen Geschwindigkeit bis auf 1 % konstant.

114. Den Widerstand der Erwärmungsspirale im Kalorimeter kontrollierte man nunmehr in folgender Weise: Man schaltet den Erwärmungsstrom so, dass er W_2 und S durchfliesst. Der Widerstand in W_2 betrug 447·8 Ω. Man misst das Potentialgefälle in der Erwärmungsspirale mittels der Verbindung der Punkte ff nach $(V_+ V_-)$, nachdem M auf 1 gestellt ist. M arbeitet dann nicht als Multiplikator, lässt jedoch denselben schwachen Strom durch. Ebenfalls wird das Potentialgefälle zwischen U_1 und U_2 in W_2 gemessen, und zwar durch Benutzung von $(B_+ B_-)$. Den zwischenliegenden Widerstand wählt man so, dass sowohl ein Widerstand gemessen wurde, der um ein geringes kleiner war als der von S, als ein solcher, der etwas grösser war. Bei den definitiven Versuchen war der Widerstand von S zirka 47·8 Ω. Man zweigte dann 47·7 bzw. 47·8 Ω ab und ermittelte den Widerstand von S durch Benutzung der Proportionalität, die in einem Stromkreise von konstanter Intensität zwischen dem Widerstande eines Teiles und dem darin herrschenden Potentialgefälle existiert. In dieser Weise bestimmt man tatsächlich nicht den Widerstand von S, aber einen solchen, der der Summe der Widerstände von S und den des Multiplikators entspricht.

Der so gemessene Widerstand W_m lässt sich berechnen aus:

$$\frac{1}{W_m} = \frac{1}{W_s} + \frac{1}{W_p} \cdot$$

Hierin ist W_s der Widerstand der Spirale, W_p derjenige des Multiplikators (zirka 100000 Ω). Die Korrektion ist sehr gering und erhöht den gemessenen Widerstand von 47·79 auf 47·81 Ω. Man könnte auch das Potentialgefälle S mittels der Verbindungen $(B_+ B_-)$ messen, aber während der definitiven Versuche ist das soeben beschriebene Verfahren einfacher, da es dann nicht nötig ist, Kontakte zu ändern. Dennoch haben wir, wo es sich um die Kontrolle des Multiplikators handelte, ein derartiges Verfahren benutzt.

Die Bestimmung des Widerstandes von S in der Wheatstoneschen Brückenanordnung mittels geeichter Rheostaten gab genau denselben Wert.

115. Die beschriebenen Manipulationen wurden am Nachmittag ausgeführt; war die Temperatur des Kalorimeters auf zirka 30·00° gestiegen, so wurde, nachdem der Widerstand von S ermittelt war, der Stromkreis des Erwärmungsstromes unterbrochen. Das selbstregistrierende Thermometer wurde auf die Äternitplatte gestellt, die den Thermostaten be-

deckte, und man überliess den ganzen Apparat sich selbst bis am Morgen des nächsten Tages. Sowohl der Heissluftmotor, der das Rühren im Thermostaten besorgte, wie der Elektromotor wurden im Gang gehalten.

Den Motor der Luftpumpe hatte man bereits während der Vorbereitung des Versuchs ausgeschaltet, als ein genügendes Vakuum erreicht war.

116. Am nächsten Morgen wurde sofort der Arbeitsakkumulator F, sowie der Erwärmungsstrom durch die blinde Spirale V eingeschaltet. Die Grösse des Widerstandes, den man dann in einen der Rheostaten brachte, war abhängig von der Konzentration der zu untersuchenden Lösung. War diese gering, so war der betreffende Widerstand Null, so dass die volle E. K. der sechs Akkumulatoren an die Enden von S gelegt wurde. Bei den Versuchen mit konzentrierten Lösungen schaltete man einen Widerstand von 10 Ω ein, so dass $^5/_6$ der E. K. der Batterie an die Enden von S gelegt wurde. Dann war die Erwärmung eine dem langsameren Inlösunggehen entsprechend geringere.

Nach Verlauf einer Stunde waren sowohl die E. K. von F, wie die der Akkumulatorenbatterie genügend konstant, so dass man den Versuch ausführen konnte.

Auch war dann die Zimmertemperatur, die in der Nacht etwas tiefer war und frühmorgens stieg, konstant geworden. Erst wenn die Temperatur des Kalorimeters während einer halben Stunde höchstens um 0·001° variierte, wurde der Versuch ausgeführt.

117. Auch dabei waren die einzelnen Manipulationen in einigen Punkten abhängig von der Konzentration der untersuchten Lösung.

In einer verdünnten Lösung verläuft der Lösungsvorgang noch so schnell, dass der Erwärmungsstrom die (negative) Lösungswärme nicht völlig zu kompensieren vermag. Dies hat zur Folge, dass, falls das Zertrümmern des Kölbchens M und das Einschalten des Erwärmungsstromes im gleichen Moment stattfinden, die Temperatur des Kalorimeters etwa 0·5° unterhalb der Anfangstemperatur fällt.

Die Korrektion, welche dann später für Strahlung anzubringen ist, ist dann ziemlich beträchtlich. Man kann dieselbe aber viel geringer machen, wenn man den Erwärmungsstrom einschaltet, bevor man das Kölbchen zertrümmert. Es lässt sich leicht berechnen (aus dem Wasserwert und der Wärmeentwicklung pro Zeiteinheit), um wieviel Zeit dies eher geschehen muss, damit die Temperatur des Kalorimeters etwa 0·3° steigt, und erst dann zu fallen anfängt.

Bei den konzentrierteren Lösungen werden beide Manipulationen sofort hintereinander ausgeführt.

118. Man eicht zunächst den Akkumulator mittels eines der Weston-Normalelemente, kontrolliert die Temperatur des Kalorimeters, entfernt das selbstregistrierende Thermometer und schaltet, durch Umlegen der Wippe P_2, den Erwärmungsstrom ein, während in demselben Moment der eine Zeiger der Stopuhr arretiert wird. Zeit und Widerstand in dem Rheostaten (W_1 bzw. W_2, je nach der Lage der Wippe P_3) werden notiert. Im geeigneten Momente zertrümmert man mit einem leichten Hammerschlag auf J das Kölbchen M; die Temperatur im Kalorimeter reagierte darauf sofort.

Der eine Beobachter las den Stand des Thermometers T ab und notierte denselben am Anfang jeder Minute, der andere bestimmte, gleichfalls jede Minute, mittels des Potentiometers die E. K. an den Enden der Erwärmungsspirale.

119. In allen Versuchen, ausser in den definitiven, wurde nur mit U während der Bestimmung gerührt. Dies hatte zur Folge, dass in den konzentrierten Lösungen das Ende der Bestimmung schleppend war, indem die letzten Reste der festen Substanz nicht genügend durch die Lösung hin und her gespült wurden. Deshalb war es bei den definitiven Versuchen als eine grosse Verbesserung zu betrachten, als man die Stange J von Zeit zu Zeit auf und ab bewegte. Nach dem Zertrümmern des Kölbchens blieb der Hals in Z hängen; erfasste man nun das obere Ende der Stange J, die, wie die Achse U, mit einem dünnen Kautschukschlauch überzogen war, mit einer Zange, deren Schenkel gleichfalls mit Gummi bedeckt waren, so erzielte man durch mehrmaliges Auf- und Abbewegen von J ein überaus günstiges Resultat. Die Stange J glitt so bequem in der betreffenden Röhre, dass sie nach dem Heben durch ihr eigenes Gewicht wieder herabfiel. Auch eine Drehung von J in ihrer tiefsten Lage hatte offenbar ein schnelles Verbreiten der am Boden liegenden festen Substanz zur Folge.

120. Ein einziges Mal kam es vor, dass der Propeller von U während der Bestimmung der Lösungswärme einen am Boden liegenden Glasscherben (der von dem zertrümmerten Kölbchen herrührte) erfasste. Dies war gleich daran zu hören, dass der Ton der Zahnradübertragung tt ein anderer wurde. Auch jetzt zeigte sich der grosse Nutzen der Verbindung von a nach l mittels des Gummischlauches, denn man brauchte denselben nur mit der Zange zu erfassen und in die Höhe zu bringen, während der Motor mit derselben Geschwindigkeit weiter lief, um das genannte Hindernis zu entfernen.

Um das Eintreten dieser Störung möglichst zu umgehen, waren der Rührer und das Kölbchen im Kalorimeter voneinander getrennt

durch die Erwärmungspirale, die bis auf wenige Millimeter vom Boden reichte.

121. Sobald, nach etwa sechs Minuten, der Lösungsvorgang soweit vorgeschritten war, dass die elektrische Wärmeentwicklung die (negative) Lösungswärme bei weitem überkompensierte, änderte man die dem Kalorimeter zugeführte elektrische Energie durch Umlegen der Wippe P_3, nachdem man zuvor einen geeigneten Widerstand in den zweiten, dann noch stromlosen Rheostaten geschaltet hatte. Die Grösse dieses Widerstandes wird gewählt im Zusammenhang mit der vorhandenen Überkompensation der Lösungswärme. Der Zeitpunkt des Umlegens der Wippe P_3 wurde notiert; die E. K. zwischen f und f wird jede Minute von dem zweiten Beobachter gemessen und notiert. Bei einigen Bestimmungen wurde dies mit einem anderen Widerstande wiederholt; stets sorgte man dafür, indem man gegen Ende des Lösungsvorgangs auf eine um einige hundertstel Grade zu tiefe Temperatur ansteuerte, dass man den Versuch möglichst nahe der Anfangstemperatur beendete. Dies gelingt, wenn man die zuletzt erforderte Menge elektrischer Energie genügend lange zuführt.

Sodann wird die Wippe P_2 umgelegt (Zeit notieren!), wodurch der Erwärmungsstrom ausgeschaltet wird, und man kontrolliert während einiger Minuten, ob der Lösungsvorgang tatsächlich zu Ende gekommen ist.

122. Dieser Aufenthalt wird benutzt, um die E. K., die bei der sogleich folgenden Bestimmung des Wasserwertes benutzt werden soll, möglichst konstant zu machen. Zu diesem Zwecke schalteten wir 25 Ω in W_1 bzw. W_2 und führten den Strom der Akkumulatorenbatterie durch diesen Rheostaten (W_1 bzw. W_2) und der blinden Spirale V.

Der zweite Beobachter kontrolliert inzwischen den Arbeitsakkumulator mittels des Weston-Normalelements.

Ändert das Thermometer T, auch bei wiederholtem Auf- und Abbewegen von J, seinen Stand nicht mehr, so wartet man noch etwa sechs Minuten, um festzustellen, ob der Nachgang, ebenso wie der Vorgang, Null ist. Waren Störungen nicht eingetreten, so musste dies natürlich der Fall sein, weil Anfangs- und Endtemperatur identisch sind.

Bei den Vorversuchen hatten wir mehrmals die merkwürdige Erscheinung beobachtet, dass der Vorgang bei einer bestimmten Temperatur Null war, der Nachgang aber bei derselben Temperatur etwa 0·001 pro Minute. Es stellte sich heraus, dass das Kalorimeter infolge des Zertrümmerns des Kölbchens ein wenig verschoben wurde. Damit änderte sich die Reibung der Achse von U in ihrer Führung im Deckel

sehr stark; der Nachgang war denn auch stets eine Steigung. Diesem Übelstande beugten wir vor durch Abdrehen der Stange J und Einfetten mit Vakuumfett, das auch bei der Achse von U zur Verwendung kam.

123. Es wurde nun zur Bestimmung des Wasserwertes geschritten. Man lässt den Erwärmungsstrom wieder durch die Spirale S gehen (Zeit notieren!) und bestimmt von Minute zu Minute die Temperatur des Kalorimeters. Nachdem dieselbe etwa 0·5° gestiegen war, schaltete man den Erwärmungsstrom aus, indem P_2 umgelegt wurde (Zeit notieren!). Der Nachgang des Kalorimeters wird während einiger Zeit beobachtet, und es wird der Versuch abgeschlossen mit der Eichung des Arbeitsakkumulators. Die Zeit, während welcher das Kalorimeter erwärmt wurde, betrug 7—8 Minuten.

124. Nunmehr galt es, den Widerstand der Spirale S zu kontrollieren, was nach der oben beschriebenen Methode ausgeführt wurde. Eine Änderung des Widerstandes von mehr als 0·01 Ω haben wir niemals beobachtet. Sodann wurde der Motor ausgeschaltet, die Verbindung zwischen a und l gelöst, der Motor zur Seite geschoben, die Verbindungen bei W und f gelöst und soviel Wasser aus dem Thermostaten gezapft, dass der Deckel F frei kam. Man entfernt denselben und wägt das Kalorimeter nebst Inhalt.

Sodann entnimmt man demselben mittels zweier Analysenpipetten etwas Lösung, deren Endkonzentration bestimmt wird. Betreffs der Methodik der Analyse sei auf §§ 20ff. S. 395 hingewiesen.

Die Lösung wird aus dem Kalorimeter entfernt, und durch Zusatz von neuer Substanz auf eine höhere Konzentration gebracht. Das Kalorimeter reinigt man und bereitet einen folgenden Versuch vor.

E. Beispiel des Ganges eines Versuches und Berechnung.

125. Wir wollen zur Verdeutlichung des oben Behandelten das Beobachtungsmaterial eines Versuches wiedergeben und gleichfalls zeigen, wie sich aus diesem Material die betreffende Lösungswärme berechnen lässt.

Als Beispiel wählen wir den Versuch Nr. 5 (Tabelle 14, S. 116), der am 16. März vorbereitet war, während die Ausführung am 18. März erfolgte.

a) Konzentrationsbestimmung.

Die im Kalorimeter vorhandene Lösung rührte von der vorangehenden Bestimmung her, bei welcher eine Endkonzentration von 13·8% (Molekularprozent) erreicht war; man brachte in dieselbe vor dem

Versuch noch soviel fester Substanz, dass deren Anfangskonzentration (schätzungsweise) 16 % betrug. In das Kölbchen M (Fig. 6) hatte man eine gewisse Menge (12·0223 g) fester Substanz[1]) in Form leicht gepresster Pastillen gegeben. Das Gewicht der Lösung, in welcher diese Menge festen Stoffes bei dem Versuch aufgelöst wurde, war zu Anfang 514·76 g, nach dem Versuch 514·41 g. Es war somit in den zweimal 24 Stunden, während welcher das Kalorimeter in GG verblieben war, 0·35 g Äthylazetat verdampft.

Zwei Bestimmungen der Endkonzentration der Lösung, nach dem Versuche ausgeführt, ergaben die Werte 28·85 bzw. 28·86, ausgedrückt in Gramm fester Substanz pro 100 g Lösung; als Mittel nehmen wir 28·86. Ausgedrückt in Molen fester Substanz pro 100 Mole Lösung werden die genannten Zahlen 17·52⁶ bzw. 17·53⁴, im Mittel 17·53.

Aus dem Gewicht der Anfangslösung und demjenigen der in Lösung getretenen Substanz lässt sich mittels der genannten Endkonzentrationen die Anfangskonzentration, in beiden Einheiten ausgedrückt, leicht berechnen.

Die Berechnung ergibt, dass die Konzentration gestiegen ist von:

27·19 auf 28·86 (Gewichtsprozente, Summe = 100)

oder auch von:

16·37 auf 17·53 (Molekularprozente, Summe = 100).

b) Messung des Widerstandes der Erwärmungsspirale.

126. Diese wurde in der oben beschriebenen Weise ausgeführt (vgl. S. 104), indem man in demselben Stromkreis das Potentialgefälle in den Widerständen von 47·7, 47·8, bzw. $(47·7 + X)\,\Omega$ (der Spirale S) ermittelte.

Vor der Bestimmung der Lösungswärme fanden wir bei der Messung des Potentialgefälles bei dem Widerstand von

47·7 Ω	eine Ablesung auf dem Potentiometer von:	142·87,
47·8 Ω	„ „ „ „ „ „	143·17,
$(47·7 + X)\,\Omega$	„ „ „ „ „ „	143·14,

so dass 0·1 Ω mehr einem Werte von 0·30 in der Ablesung entspricht. X ist somit $\frac{27}{30} \cdot 0·1\,\Omega = 0·090\,\Omega$, und der Widerstand der Spirale S ergibt sich damit zu 47·79 Ω.

[1]) Sämtliche Wägungen sind auf das Vakuum reduziert.

Die Bestimmung des Widerstandes nach der Messung des Wasserwertes ergab für das Potentialgefälle über:

47·7 Ω	eine Ablesung	am	Potentiometer	von:		145·18,
47·8 Ω	„	„	„	„	„	145·48,
(47·7 + X) Ω	„	„	„	„	„	145·45,

so dass auch jetzt für den Widerstand der Spirale *S* 47·79 Ω gefunden wurde.

Nach Korrektion für den Zweigstrom durch den Multiplikator (siehe S. 488) finden wir 47·81 Ω.

c) Bestimmung der Lösungswärme und des Wasserwertes.

127. Die Geschwindigkeit des Elektromotors war vor und nach dem Versuch 111 Touren pro Minute.

Die Temperatur im Thermostaten war auf 0·002° konstant. Bevor man zur eigentlichen Bestimmung schritt, kontrollierte man zunächst die Temperatur des Kalorimeters während längerer Zeit (10 Uhr 55 Min. bis 11 Uhr 30 Min.). Das Aufundabbewegen der Stange *J* während des Lösungsvorganges (der Effekt dieser Bewegung war sofort am Thermometer *T* zu sehen) geschah auf der halben Minute, so dass das Mittel der Anfangs- und Endtemperatur während jeder Minute auch tatsächlich nahezu der mittleren Temperatur des Kalorimeters während dieser Minute gleich war.

In der folgenden chronologischen Tabelle 13 sind aufgenommen:

Die jede Minute abgelesenen Temperaturen des Kalorimeters.

Für die Intervalle, während welcher der Erwärmungsstrom durch das Kalorimeter floss, ebenfalls von Minute zu Minute die Ablesungen auf dem Kreise des Potentiometers, sowie die genauen Zeitpunkte des Ein- bzw. Ausschaltens[1]), bei welchen auch der Widerstand im Rheostaten angegeben ist, der in dem Erwärmungsstrom eingeschaltet war. 30·00° entspricht 3·12° auf dem Thermometer *T*. Der Moment des Zertrümmerns von *M* ist angedeutet mit dem Zeichen !, das Ein- bzw. Ausschalten mit ↖ bzw. mit ↗.

Infolge des oben beschriebenen Arbeitsverfahrens ist der Vorgang bei der Bestimmung der Lösungswärme (in der Tabelle mit Vorgang$_0$ bezeichnet), wie auch der Nachgang (Nachgang$_0$) gleich Null; dies hat zur Folge, dass der Vorgang (Vorgang$_w$) bei der Bestimmung des Wasserwertes gleichfalls Null ist. Der Nachgang (Nachgang$_w$) am

[1]) Das Ausschalten der einen E. K. und Einschalten der nächsten fand gleichzeitig statt durch Umlegen einer Wippe (P_2 bzw. P_3).

Tabelle 13.

Chronologisches Protokoll des Versuches Nr. 5.

Zeit			Wider-stand in Ω	Tempe-ratur	Ablesung Potentio-meter	Zeit			Wider-stand in Ω	Tempe-ratur	Ablesung Potentio-meter
Uhr	Min.	Sek.				Uhr	Min.	Sek.			
10	55		Vorgang$_0$	3·127–		11	53			3·129–	Nachgang$_0$
11	15		Vorgang$_0$	3·127–			54			3·129–	Nachgang$_0$ / Vorgang$_w$
	30		Vorgang$_0$	3·127–	124·02^5		55	10·6	↗ 20	3·129–	Vorgang$_w$
	31	20·4	↖ 30 Vorgang$_0$	3·127–	(*Weston*)		56		„	3·180	104·78
		45	!				57		„	3·270	104·77^5
	32		„	3·140			58		„	3·346	104·77
	33		„	3·110	122·48^5		59		„	3·431	104·77
	34			3·063	122·49	12	00		„	3·512	104·77
	35			3·109	122·49		01		„	3·592	104·77
	36			3·168	122·49		02	10·7	↖ ∼	3·670	
	37			3·132	122·49		03		„	3·694	
	38	45·6	↗ 100	3·104			04		„	3·684	124·07^5
	39		„	3·153	48·41		05		„	3·675	(*Weston*)
	40		„	3·129	48·42		06			3·667	
	41		„	3·120	48·42		07			3·660	
	42		„	3·122	48·42^5		08			3·652	
	43	24·8	↖ ∼	3·127			09			3·646	Nachgang$_w$
	44		„	3·128			10			3·640	Nachgang$_w$
	45		„	3·120			11			3·634	Nachgang$_w$
	46	15·6	↗ 200	3·115			12			3·629	Nachgang$_w$
	47		„	3·118	28·98		13			3·623	Nachgang$_w$
	48	56·6	↖ ∼	3·121	28·98^5		14			3·618	Nachgang$_w$
	49		„	3·128			15			3·613	Nachgang$_w$
							16			3·608	Nachgang$_w$
	50		Nachgang$_0$ Vorgang$_w$	3·129	124·06		20			3·590	Nachgang$_w$
	51		Nachgang$_0$ Vorgang$_w$	3·129–	(*Weston*)						
	52		Nachgang$_0$ Vorgang$_w$	3·129–							

Ende dieses Versuchs wurde festgestellt, indem man nach dem Erwärmen mittels des elektrischen Stromes die Temperatur des Kalorimeters noch während einiger Zeit beobachtete.

128. Zur Feststellung der übrigens sehr geringen Strahlungskorrektion bei der Bestimmung der Lösungswärme müssen wir den Wasserwert des Kalorimeters nebst Inhalt kennen. Wir wollen zunächst also diesen berechnen.

Um die theoretische Temperatursteigung finden zu können, haben wir erst die Strahlungskorrektion zu berechnen. Wir benutzen dazu die Korrektionsformel von Regnault, wie dieselbe von Pfaundler[1]) mitgeteilt wurde. Sie nimmt folgende Form an:

$$C = \frac{v}{t' - \Theta_0}\left(\Theta_1 + \Theta_2 \cdots + \Theta_{n-1} + \frac{\Theta_0 + \Theta_n}{2} - n\,\Theta_0\right). \qquad \text{(A)}$$

[1]) Pogg. Ann. **129**, 113 (1866).

Hierin ist v die Temperaturabnahme in der Zeiteinheit während des Nachganges, t' die mittlere Temperatur der Nachperiode und Θ_0 die Anfangstemperatur; $\Theta_1, \Theta_2, \cdots \Theta_{n-1}$ sind die während der Hauptperiode (die n Zeitintervalle dauert) abgelesenen Temperaturen, während Θ_n die Endtemperatur der Hauptperiode angibt. Wir nehmen hier für Θ_n den Wert 3·646, für Θ_0 3·129°; für den Nachgang 0·0051 pro Minute. Dann ist $t' = 3{\cdot}618°$, so dass:

$$\frac{v}{t' - \Theta_0} = 0{\cdot}0104° = \varrho.$$

Hierin ist ϱ die Strahlungskonstante des Kalorimeters, d. i. die Abnahme (in Graden) der Temperatur pro Minute, falls die Temperaturdifferenz zwischen dem Kalorimeter und seiner Umgebung 1° betragen würde. In Gleichung (A) nimmt der Teil zwischen den Klammern den Wert 5·615 an, so dass die Temperaturkorrektion wird:

$$0{\cdot}0104 \,.\, 5{\cdot}615 = 0{\cdot}058°.$$

Im Zusammenhang mit den Korrektionen für Kaliber und Gradwert (0·006°) wird die gesamte Temperaturerhöhung:

$$\Delta T = (3{\cdot}646 - 3{\cdot}129) + 0{\cdot}058 + 0{\cdot}006 = 0{\cdot}581°.$$

Von 11 Uhr 55 Min. 10·6 Sek. bis 12 Uhr 2 Min. 10·7 Sek., also während:

$$\tau = 420{\cdot}1 \text{ Sekunden},$$

ist eine gewisse, konstante Menge elektrischer Energie durch das Kalorimeter geschickt worden.

Die E. K. beträgt:

$$E = \frac{104{\cdot}77^5}{124{\cdot}07} \cdot 9{\cdot}9975 \,.\, 1{\cdot}0181 \text{ Volt.}$$

Der Widerstand der Spirale war $W = 47{\cdot}81\,\Omega$. Soll der Wasserwert des Kalorimeters sowie die Lösungswärme nicht in Joule, sondern in Kalorien ausgedrückt werden, so ist der Reduktionsfaktor:

$$1 \text{ Joule} = 0{\cdot}2389 \text{ g-Kalorien}$$

zu benutzen.

Bei unserer Prüfung der Braunschen Gleichung ist indes der Tatsache Rechnung zu tragen, dass die Lösungswärme direkt in Joule gemessen worden ist. Dies ist von Bedeutung im Zusammenhang mit der Genauigkeit, mit welcher der Reduktionsfaktor bekannt ist, falls man die in verschiedenen Einheiten ausgedrückten Grössen miteinander vergleichen will. Wir kommen darauf später noch zurück (S. 502).

Durch Substitution der numerischen Werte in der Gleichung:

$$Q_e = \frac{E^2}{W}\tau \text{ Joule} = 0{\cdot}2389 \frac{E^2}{W}\tau \text{ g-Kalorien}$$

finden wir für die auf elektrischem Wege zugeführte Energie:

$$Q_e = 155{\cdot}1 \text{ g-Kalorien.}$$

Der Wasserwert ist also:

$$Q_w = 155{\cdot}1 \,.\, 0{\cdot}581 = 267 \text{ g-Kalorien.}$$

129. Handelt es sich darum, die Strahlungskorrektion bei der Messung der Lösungswärme zu ermitteln, so verfahren wir folgendermassen:

Wir haben oben den Wert der Strahlungskonstante auf 0·0104° festgestellt. Bestimmen wir den Unterschied zwischen der mittleren Temperatur des Kalorimeters während des Versuchs und der Anfangstemperatur, so haben wir diese nur mit der Zeitdauer und der Strahlungskonstante zu multiplizieren, um die während des Versuchs geltende Strahlungskorrektion zu finden.

Ist die Anfangstemperatur Θ_0, und sind die Temperaturen von Minute zu Minute weiter $\Theta_1, \Theta_2, \cdots \Theta_{n-1}$, ist ferner die Endtemperatur Θ_n, so ist die mittlere Temperatur während jeder folgenden Minute:

$$\frac{\Theta_0 + \Theta_1}{2}, \quad \frac{\Theta_1 + \Theta_2}{2}, \cdots \frac{\Theta_{n-1} + \Theta_n}{2}.$$

Die mittlere Abweichung pro Minute von der Anfangstemperatur ist also:

$$\frac{1}{n}\left(\frac{\Theta_0}{2} + \Theta_1 + \Theta_2 + \cdots \frac{\Theta_n}{2} - n\Theta_0\right),$$

oder da $\Theta_0 = \Theta_n$ ist,

$$\frac{1}{n}\sum_0^{n-1}(\Theta_k - n\Theta_0).$$

Die Strahlungskorrektion während der ganzen Zeit, n Minuten, ist somit:

$$\varrho \sum_0^{n-1}(\Theta_k - n\Theta_0).$$

Der Wert in Klammern beträgt in unserem Falle — 0·080, so dass die Strahlungskorrektion ist:

$$-0{\cdot}0104 \,.\, 0{\cdot}080 = -0{\cdot}0008^0.$$

Die mittlere Temperatur des Kalorimeters war also etwas niedriger als die Anfangstemperatur. Das Kalorimeter hat also eine gewisse Wärmemenge aufgenommen; ausserdem war die Endtemperatur 0·002° zu hoch.

Diese beiden Effekte entsprechen einer $0{\cdot}001^2$ zu hohen Endtemperatur. Das Kalorimeter hat also während des Versuchs

$$0{\cdot}001^2 . 267 = 0{\cdot}31 \text{ g-Kalorien}$$

aus der Umgebung aufgenommen, die von der elektrisch zugeführten Menge in Abzug zu bringen sind.

130. Letztere lässt sich in ganz derselben Weise berechnen wie der Wasserwert. Es ist jetzt aber $Q_e = \frac{0{\cdot}2389}{W} \Sigma E^2 \tau$.

Die elektrische Energie ist in drei Teilen zugeführt worden und zwar von:

11 Uhr 31 Min. 20·4 Sek. — 11 Uhr 38 Min. 45·6 Sek.
d. i. während 445·2 Sek. bei einer E. K. $= E_1$

11 Uhr 38 Min. 45·6 Sek. — 11 Uhr 43 Min. 24·8 Sek.
d. i. während 279·2 Sek. bei einer E. K. $= E_2$

11 Uhr 46 Min. 15·6 Sek. — 11 Uhr 48 Min. 56·6 Sek.
d. i. während 161·0 Sek. bei einer E. K. $= E_3$.

Zur Berechnung von E_1, E_2 und E_3 benutzten wir den ersten Wert der Ablesung am Potentiometer für das Weston-Normalelement, da die Wärmeentwicklung für 90% dem Strom verdankt, dessen E. K sofort nach der des Weston-Elementes bestimmt wurde. Durch Summieren der drei Termen, deren jeder einzeln einer anderen E. K. entspricht, die während verschiedener Zeiten geherrscht haben, findet man für die gesamte, auf elektrischem Wege zugeführte Wärmemenge:

$$Q_e = 251{\cdot}4 \text{ g-Kalorien.}$$

131. Nach Abzug der oben gefundenen Korrektion (0·3-g-Kalorien) finden wir für die Wärmetönung, die das Auflösen von 12·0223 g in der hier benutzten Lösung begleitet, 251·1 g-Kalorien.

Die intermediäre Lösungswärme ist also:

pro Gramm 20·89 g-Kalorien
oder: pro Mol 3511 „

(Molekulargewicht des *m*-Dinitrobenzols = 168·08).

Die Konzentration der Lösung war bei dieser Bestimmung von 16·37 auf 17·53 (ausgedrückt in Molekularprozenten) gestiegen.

F. Die Versuchsergebnisse und die Berechnung der fiktiven Lösungswärme.

132. Ganz analog mit der soeben beschriebenen Bestimmung wurde eine Reihe von 12 Versuchen ausgeführt, deren Ergebnisse in Tabele 14 zusammengestellt sind. Es sei darüber folgendes bemerkt:

Die Versuche Nr. 4, 6, 8 und 11 sind mit Lösungen ausgeführt worden, deren Konzentration annähernd dieselbe war als die in den Versuchen Nr. 3, 5, 7 und 10, so dass dieselben uns ein Bild von der Genauigkeit der Bestimmungen geben.

Der Versuch Nr. 12 bezieht sich auf eine Lösung, die aus der bei Versuch Nr. 11 entstandenen durch starkes Verdünnen erhalten wurde. Dies hatte den Zweck, festzustellen, ob nach einigen Bestimmungen, bei welchen stets die entstandenen Lösungen weiter verwendet werden ein Wert für die Lösungswärme gefunden wurde, der dem aus der Kurve für die intermediäre Lösungswärme als Funktion der Konzentration abgeleiteten entsprach.

Im Versuch Nr. 3 ist infolge mangelhafter Beurteilung der noch nicht in Lösung gegangenen Menge der festen Substanz am Ende der Bestimmung eine zu grosse Menge elektrischer Energie zugeführt worden. Infolgedessen stieg die Endtemperatur etwa 0·070° zu hoch. Dies hat nur zur Folge, dass die Korrektion gross wird, setzt den Wert des Versuchs aber nicht bloss nicht herab, sondern liefert uns eine sehr erwünschte Kontrolle.

Im Versuch Nr. 9 (der nicht in der Tabelle 14 aufgenommen wurde, lag die Endkonzentration (21·20%) zu nahe zur Sättigungskonzentration (21·58%), so dass der Versuch unerwünscht lange dauerte und der letzte Teil des festen Stoffes zu langsam in Lösung ging. Dieser Versuch lieferte den Wert 20·62 g-Kalorien pro Gramm fester Substanz, einen Wert, der um 2% falsch ist und den wir deshalb nicht verwendet haben bei der Berechnung der fiktiven Lösungswärme.

Die Korrektion (Spalte 11 in Tabelle 14) ist berechnet für Strahlung, den Unterschied zwischen Anfangs- und Endtemperatur (höchstens $\pm$ 0·003°) und eventuell für den Nachgang (nur bei Nr. 3).

133. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 zusammengestellt.

Die in Spalte 13 aufgeführten Werte (Ber. I) sind mittels der Interpolationsgleichung:

$$Q_i = 21{\cdot}65^5 - 1{\cdot}491\,(1 - c)^2$$

berechnet worden, welche nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den Versuchsergebnissen abgeleitet ist.

In Spalte 14 findet man die Abweichungen zwischen den mit dieser Gleichung berechneten Werten und den gefundenen; c stellt in der Gleichung das Mittel zwischen der Anfangs- und Endkonzentration in jedem Versuch dar (ausgedrückt in Gewichtsprozenten). Durch Substitution des Wertes:

$$c = 0{\cdot}3443,$$

Ta-

Intermediäre Lösungswärme

Nr.	Temperatur	Gewicht		Konzentration				Wasserwert
		m-Dinitrobenzol	Anfangslösung	Gew.-%		Mol.-%		
				Anfang	Ende	Anfang	Ende	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	29·98	17·2171	496·77	3·04	6·29	1·62	3·40	276·2
2	30·03	15·9706	490·22	6·23	9·19	3·36	5·04	269·6
3	30·04	16·6400	515·36	21·03	23·50	12·24	13·86	272·8
4	29·95	14·3677	517·62	21·24	23·37	12·39	13·78	273·0
5	30·01	12·0223	514·41	27·19	28·86	16·37	17·53	267·1
6	29·98	15·7898	510·93	26·22	28·44	15·70	17·24	257·2
7	30·02	11·2857	526·49	30·92	32·37	19·00	20·05	267·7
8	29·99	11·5680	541·95	31·13	32·56	19·15	20·20	271·7
10	29·98	12·3776	542·20	32·23	33·74	19·95	21·06	275·2
11	29·92	11·3382	554·83	32·25	33·60	19·96	20·96	278·6
12	29·96	17·8472	570·28	23·42	26·00	13·81	15·55	282·1

der für die Sättigungskonzentration bei 30·00° und 1 Atm. Druck gilt (vgl. S. 442), finden wir:

$$Q_f = 21{\cdot}02 \text{ g-Kalorien.}$$

Berechnen wir auch hier den wahrscheinlichen Fehler, so ergibt sich schliesslich der Wert der fiktiven Lösungswärme zu:

$$Q_f^1 = \mathbf{21{\cdot}02 \pm 0{\cdot}02^5} \text{ g-Kalorien.}$$

134. In ganz derselben Weise können wir vorgehen, wenn wir die Molekularkonzentrationen der Berechnung zugrunde legen. Dann nimmt unsere Interpolationsformel folgende Form an:

$$Q_i = 22{\cdot}32 - 2{\cdot}102\ (1 - x)^2;$$

in Spalte 15 sind die so berechneten Werte verzeichnet, in Spalte 16 die Abweichungen mit den gefundenen Zahlen.

Substituiert man:

$$x = 0{\cdot}2158,$$

den Wert der Sättigungskonzentration bei 30·00° und 1 Atm. Druck (vgl. S. 457) in Molekularprozenten ausgedrückt, so ergibt sich:

$$Q_f = 21{\cdot}03 \text{ g-Kalorien,}$$

und nach Berechnung des wahrscheinlichen Fehlers:

$$Q_f = 21{\cdot}03 \pm 0{\cdot}03 \text{ g-Kalorien,}$$

pro Gramm Stoff. Somit pro Mol:

$$Q_f = \mathbf{3534 \pm 5} \text{ g-Kalorien.}$$

135. In beiden Fällen lässt die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werten nichts zu wünschen übrig. Die

belle 14.

von *m*-Dinitrobenzol in Äthylazetat bei 30·0°.

Zugeführt elektr. Energie in g-Kal.	Korrektion in g-Kal.	Lösungswärme				
		Gef.	Ber. I	Ber. I — Gef.	Ber. II	Ber. II — Gef.
10	11	12	13	14	15	16
349·92	— 0·83	20·27	20·30	+ 0·03	20·32	+ 0·05
327·73	— 1·98	20·39	20·38^5	— 0·00^5	20·39	0·00
365·80	— 19·92	20·77^5	20·75^5	— 0·02	20·73	— 0·04^5
296·62	+ 1·25	20·73	20·75^5	+ 0·02^5	20·73	0·00
251·48	— 0·30	20·89	20·88	— 0·01	20·87	— 0·02
327·43	+ 1·95	20·85	20·87	+ 0·02	20·85	0·00
236·30	+ 0·27	20·95	20·96	+ 0·01	20·96	+ 0·01
242·79	— 1·08	20·89	20·96	+ 0·07	20·96^5	+ 0·07^5
259·84	— 0·13	20·97	20·98^5	+ 0·01^5	20·99	+ 0·02
239·50	— 0·84	21·04	20·98^5	— 0·05^5	20·99	— 0·05
327·45	0·00	20·86	20·81	— 0·05	20·79	— 0·07

grösste Abweichung beträgt 0·3%. Ausserdem ändert sich die intermediäre Lösungswärme nicht stark mit der Konzentration, und nähert man sich in zwei Versuchen (Nr. 10 und 11) so sehr der Sättigungskonzentration, dass wir dem über so geringer Distanz extrapolierten Werte grosses Zutrauen schenken dürfen. In Versuch Nr. 10 erreichen die Anfangs- und Endkonzentrationen bzw. 92·4 und 97·6% von der Sättigungskonzentration. Der extrapolierte Wert der fiktiven Lösungs-

Fig. 8.

wärme (21·02) liegt zwischen den Werten (20·97 und 21·04), welche bei den beiden höchsten Konzentrationen für die intermediäre Lösungswärme gefunden wurden, so dass wir hier von einer direkten Bestimmung der fiktiven Lösungswärme zu sprechen berechtigt sind.

Unsere Fig. 8 gibt ein Bild des Verlaufs der berechneten Abhängig-

keit der intermediären Lösungswärme von der Konzentration (ausgedrückt in Molekularprozenten), und von dem Anschluss dieser Kurve an die Versuchsergebnisse, die mit Punkten bezeichnet sind. Die gestrichelte Ordinate bezieht sich auf die Sättigungskonzentration. Der Schnittpunkt dieser Ordinate mit der Kurve entspricht dem Werte der fiktiven Lösungswärme.

Prüfung des Braunschen Gesetzes.

136. Wir werden nunmehr durch Substitution der von uns in den vorangegangenen Zeilen ermittelten Faktoren in der Braunschen Gleichung untersuchen, inwiefern diese von der Erfahrung bestätigt wird. Ausser diesen Faktoren enthält der Ausdruck:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p : \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_T = -\frac{Q}{T\Delta V},$$

die absolute Temperatur, und, falls die verschiedenen Grössen nicht in denselben Einheiten ausgedrückt sind, auch einen Reduktionsfaktor.

Als Temperatur ist die absolute Temperatur einzusetzen, die der Versuchstemperatur 30·00° entspricht; letztere ist bezogen auf die Wasserstoffskala, im Zusammenhang mit der Eichung der benutzten Thermometer seitens der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Nach der von Burgess[1]) gegebenen Tabelle beträgt zwischen — 50° und + 150° die anzubringende Korrektion, falls es sich um Reduktion auf die thermodynamische Skala handelt, nur wenige Tausendstel Grade. Wir können unsere Temperatur also ohne weiteres auf die Wasserstoffskala beziehen. Als Nullpunkt der Celsiusskala bringen wir + 273·09° in Rechnung[2]), also ist $T = 303{\cdot}09$ zu setzen.

Der Reduktionsfaktor, von dem oben die Rede war, hängt zusammen mit den Einheiten, in welchen die gemessenen Grössen ausgedrückt sind. Die Tatsache, dass das Verhältnis von:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p \text{ und } \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_T$$

in der Braunschen Gleichung auftritt, hat zur Folge, dass die benutzte Konzentrationseinheit, falls dieselbe für beide Differentialquotienten die nämliche ist, eine Rolle nicht spielt.

Ferner haben wir die Temperatur in Celsiusgraden, den Druck in Atmosphären (Druckwage) gemessen. Die fiktive Volumänderung ist in

---

[1]) Physik. Zeitschr. **14**, 152 (1913).

[2]) D. Berthelot, Sur les thermomètres à gaz etc. Travaux et mémoires du Bureau Intern. des Poids et mesures **13**, 113 (1907).

Kubikzentimeter ausgedrückt, während die fiktive Lösungswärme in Joule gemessen wurde. Wir haben somit den Reduktionsfaktor (E):

$$1 \text{ ccm-Atm.} = 0{\cdot}1013 \text{ Joule}^{1)}$$

in unsere Gleichung einzuführen.

Der Fehler in diesem Faktor ist um viele Male geringer als der in den von uns gemessenen Werten, so dass derselbe ausser Betracht gelassen werden kann.

137. Wir werden die Prüfung nun derart durchführen, dass wir mittels des Braunschen Gesetzes die fiktive Lösungswärme aus den anderen, von uns ermittelten Werten berechnen, und dieselbe mit dem direkt bestimmten Werte vergleichen.

Handelt es sich darum, hier die fiktive Lösungswärme, wie es auch oben (S. 496) geschah, in g-Kalorien auszudrücken, so sind beide Glieder der Gleichung mit 0·2389 zu multiplizieren. Die Genauigkeit dieses Faktors spielt somit eine Rolle nicht. Das Braunsche Gesetz liefert uns die fiktive Lösungswärme in der Form:

$$Q = -ET\frac{\varDelta V\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_T}.$$

Wir wollen zunächst den wahrscheinlichen Fehler in Q berechnen, und setzen zur Vereinfachung die Faktoren:

$$\left(\frac{\partial x}{dp}\right)_T, \ \varDelta V \text{ bzw. } \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p$$

mit ihren wahrscheinlichen Fehlern gleich:

$$A \pm a, \ B \pm b, \ C \pm c,$$

dann ist der wahrscheinliche Fehler (q) in Q, welch letzter Wert selbst von der Gleichung:

$$Q = -ET\frac{BC}{A}$$

dargestellt wird,

$$q = \pm ET\frac{\sqrt{\left(\frac{BCa}{A}\right)^2 + (Cb)^2 + (Bc)^2}}{A}.$$

138. Über die bei der Bestimmung der einzelnen Werte von:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_T, \ \varDelta V, \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p \text{ und } Q$$

erreichte Genauigkeit ist folgendes zu bemerken:

1) Entstanden aus:

$$1 \text{ ccm-Atm.} = 13{\cdot}595 \times 76 \times 980.6 \text{ Erg} = \frac{1{\cdot}013 \times 10^6}{10^7} \text{ Joule.}$$

Der Richtigkeit der Regel „no chain is stronger than its weakest link“ eingedenk, haben wir uns bemüht, die Präzision von allen Grössen, die direkt oder indirekt bei der Prüfung der Gleichung eine Rolle spielen, auf dieselbe Höhe zu bringen.

Die Genauigkeiten der vier Faktoren selbst, wie sie durch ihre wahrscheinlichen Fehler bestimmt wird, gehen nicht weit auseinander. Der Druckkoeffizient ist wohl der am wenigsten genau ermittelte Faktor, darauf folgt die fiktive Volumänderung und schliesslich der Temperaturkoeffizient und die fiktive Lösungswärme, welche sich mit ungefähr derselben Genauigkeit ermitteln liessen.

Prozentuell ist der wahrscheinliche Fehler des Druckkoeffizienten noch nicht ganz dreimal so gross, als der in den zuletztgenannten Grössen.

Ferner ist die Aufmerksamkeit darauf zu lenken, dass eine Unsicherheit z. B. in dem absoluten Wert des Druckes, bei welchem gearbeitet wurde, prozentuell mit ihrem vollen Betrag in den Druckkoeffizienten übergegangen wäre und von diesem in das Gesamtresultat. Es hat selbstverständlich keinen Sinn, einen der vier Faktoren mit einer Genauigkeit zu ermitteln, welche die der anderen weit überragt. Die darauf verwendete grössere Sorgfalt würde keinen Nutzen bringen. Dagegen würde man viel erreichen, wenn durch Erhöhen der Genauigkeit der Messung des am wenigsten genau bestimmten Faktors, dieser dadurch den anderen Faktoren in Präzision näher käme.

139. Wir wollen nunmehr die Prüfung der Gleichung durchführen sowohl in dem Falle, in welchem zur Berechnung der vier Faktoren Gewichtsprozente (c) als Konzentrationseinheit benutzt werden, als wenn die Molekularprozente (x) dazu herangezogen werden. Im entsprechenden Falle haben wir bei 30·00° und 1 Atm. Druck bestimmt:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_p = +\,0{\cdot}755 \pm 0{\cdot}001\ \frac{\text{Gew.-\%, Summe} = 100}{C^0}\quad \text{(S. 412).}$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial p}\right)_T = -\,0{\cdot}01161 \pm 0{\cdot}00005\ \frac{\text{Gew.-\%, Summe} = 100}{\text{Atm.}}\quad \text{(S. 434).}$$

$$\Delta v_g = +\,0{\cdot}0442 \pm 0{\cdot}0001\ \frac{\text{ccm}}{\text{g}}\quad \text{(S. 458).}$$

$$Q_g = +\,\frac{21{\cdot}02 \pm 0{\cdot}02^5}{0{\cdot}2389}\ \frac{\text{Joule}}{\text{g}}\quad \text{(S. 500).}$$

Bei Substitution in der Braunschen Gleichung der numerischen Werte von:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_p,\ \left(\frac{\partial c}{\partial p}\right)_T \text{ und } \Delta v$$

finden wir für Q:

$$Q = 21{\cdot}07 \pm 0{\cdot}10 \; \frac{\text{g-Kalorien}}{\text{g}},$$

während auf direktem Wege gefunden wurde:

$$Q = 21{\cdot}02 \pm 0{\cdot}02^5 \; \frac{\text{g-Kalorien}}{\text{g}}.$$

Die Übereinstimmung, die innerhalb der Grenzen des wahrscheinlichen Fehlers liegt, der selbst weniger als $^1/_2\,^0/_0$ beträgt, ist sehr zufriedenstellend.

140. Benutzen wir den anderen Satz von Werten, der sich auf die Molekularprozente als Konzentrationseinheit bezieht, d. h. die oben gefundenen Werte:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p = 0{\cdot}5653 \pm 0{\cdot}0007 \; \frac{\text{Mol.-}^0/_0\text{, Summe} = 100}{C^0} \;\text{(S. 410)};$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_T = -0{\cdot}00867 \pm 0{\cdot}00003 \; \frac{\text{Mol.-}^0/_0\text{, Summe} = 100}{\text{Atm.}} \;\text{(S. 434)};$$

$$\Delta V_{\text{Mol.}} = +7{\cdot}392 \pm 0{\cdot}01^5 \; \frac{\text{ccm}}{\text{Mol.}} \;\text{(S. 458)}$$

$$\text{und } Q_{\text{Mol.}} = \frac{+3534 \pm 5}{0{\cdot}2389} \; \frac{\text{Joule}}{\text{Mol.}} \;\text{(S. 500)},$$

so finden wir mittels der Braunschen Gleichung:

$$Q = 3535 \pm 15 \; \frac{\text{g-Kalorien}}{\text{Mol.}},$$

während auf direktem Wege gefunden wurde:

$$Q = 3534 \pm 5 \; \frac{\text{g-Kalorien}}{\text{Mol.}}.$$

Obwohl die Übereinstimmung eine etwas andere ist infolge der Verwendung der unter sich verschiedenen Interpolationsgleichungen, ist auch das hier erzielte Resultat sehr befriedigend.

Wir können also mit vollem Rechte sagen, dass bei der experimentellen, quantitativen Prüfung des Braunschen Gesetzes diese Beziehung sich als der Erfahrung entsprechend hat ergeben, und zwar innerhalb der wahrscheinlichen Fehler der Messungen.

Andererseits bildet dieses Resultat eine sehr erwünschte Kontrolle auf die Richtigkeit der verwendeten Methoden zur Bestimmung verschiedener Grössen, bei welchen eine grössere Anzahl von Naturkonstanten eine Rolle gespielt haben.

Kritik auf die Untersuchung von Herbert F. Sill.

141. Tatsächlich ist in den vorangehenden Seiten die Beschreibung der Untersuchung, die wir uns zur Aufgabe gestellt hatten — eine genaue Prüfung der Gültigkeit des Braunschen Gesetzes — zum Abschluss gebracht. Dennoch wollen wir diese Abhandlung nicht schliessen, ohne einer von Sill nach derselben Richtung ausgeführten Studie[1]), die erschien, als unsere Arbeit bereits weit vorgeschritten war, einer eingehenden Kritik zu unterziehen.

Dies liegt um so mehr auf der Hand, als man bei oberflächlicher Kenntnisnahme der Sillschen Ergebnisse leicht den Eindruck gewinnen könnte, dass es sich dabei um einen gelungenen Versuch handelt.

Eine nähere Untersuchung lehrt indes, wie sich sogleich zeigen wird, dass nichts weniger der Fall ist, da sich in die betreffenden Berechnungen eine Anzahl von Irrtümern eingeschlichen haben, die die gefundene Übereinstimmung zwischen Berechnung und Versuch völlig illusorisch machen. Ausserdem wird sich aber zeigen, zu welchen wertlosen Resultaten man gelangt, falls man sich bei einer derartigen Studie nicht klar ist über die Genauigkeit, welche bei der Bestimmung der einzelnen Grössen erreicht ist.

Als Versuchsobjekt zur Prüfung des Braunschen Gesetzes wählte Sill die gesättigte wässerige Lösung des Bariumhydrates $Ba(OH)_2 . 8H_2O$.

142. Als allgemein gültiges Bedenken gegen das von Sill befolgte Verfahren (wo es sich um die Prüfung eines Gesetzes handelt), führen wir an: die Tatsache, dass er nur ein einziges Mal diejenigen Grössen misst, die sich durch direkte Messung ermitteln lassen, sowie das Extrapolieren aus nur zwei Messungen, wenn es sich um die Feststellung eines Wertes handelt, der nicht durch direkte Messung erhältlich ist. Dies gilt in noch stärkerem Masse, falls die Distanz, über welche extrapoliert wird, gross ist im Vergleich mit dem Intervall, über welches sich die beiden Messungen erstrecken, während auch der relative Fehler in diesen einen sehr grossen Einfluss auf das Resultat ausübt. Wir wollen uns nunmehr den verschiedenen Teilen der genannten Untersuchung zuwenden.

a) Bestimmung des Druckkoeffizienten der Löslichkeit.

143. Dieser Teil bildet bei Sill den wichtigsten; derselbe ist auch bei weitem der beste. Er kontrolliert ein neues, von ihm selbst ausgearbeitetes Verfahren zur Bestimmung des Druckeinflusses auf die Lös-

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 2632 (1916).

lichkeit, indem er seine Ergebnisse mit denen von Ernst Cohen, Katsuji Inouye und Euwen[1]) vergleicht, wobei sich eine gute Übereinstimmung ergibt. Auch beschreibt er genau Art und Weise der Druckmessung, das Manometer, die Temperaturregulierung usw. und wendet sodann sein Verfahren an auf $Ba(OH)_2 . 8 H_2O$. Über das benutzte Präparat bemerkt er: „The material was pure crystallised octohydrate and was not analyzed further".

Die Konzentration der Lösungen wurde ermittelt durch Titrieren mit einer 0·04-norm. Salzsäurelösung, die auf wasserfreies Natriumkarbonat eingestellt war. Die verwendeten Büretten waren ausgewogen.

Indes ist es merkwürdig, dass er bei den Vorversuchen mit $NaCl$ zwei Bestimmungen ausführt bei 250 kg/qcm und 500 kg/qcm, ausserdem noch einen einzelnen bei 750 kg/qcm, während er sich bei den definitiven Versuchen mit $Ba(OH)_2 . 8 H_2O$ zufrieden gibt mit nur zwei Messungen bei 250 kg/qcm und einer einzigen bei 500 kg/qcm. Schliesslich berechnet Sill den Druckkoeffizienten nur aus den beiden Bestimmungen bei gewöhnlichem Druck und den beiden Versuchen bei 250 kg/qcm, während doch aus der Messung bei 500 kg/qcm hervorgeht, dass der Druckeinfluss auf die Löslichkeit ein linearer nicht ist.

In seiner Tabelle 5 findet man nämlich:

Löslichkeit beim Druck 1 (in Megabaren) 8·304 bzw. 8·295,
„ „ „ 245 („ „) 8·779 „ 8·802,
„ „ „ 490 („ „) 9·366,

alles ausgedrückt in Gramm $Ba(OH)_2 . 8 H_2O$ pro 100 g Lösung.

Extrapoliert man aus den Bestimmungen bei 1 und 245 Megabaren linear, so findet man bei 490 Megabaren 9·283%, während der Versuch den Wert 9.366% liefert. Augenscheinlich ist die Differenz nicht bedeutend, aber es handelt sich hier nicht um die Löslichkeit selbst, sondern um deren Differentialquotient $\left(\frac{\partial c}{\partial p}\right)_{p=1}$.

Sill berechnet diesen Wert zu:

$$\frac{0·491}{244} = 1·966 \times 10^{-3},$$

während eine quadratische Gleichung, die die Messungen bei 1, 245 und 490 Megabaren richtig darstellt, für $\left(\frac{\partial c}{\partial p}\right)_{p=1}$ den Wert:

$$1·845 \times 10^{-3} \quad \text{liefert.}$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 75, 257 (1910).

Hätte Sill somit seine eigenen Messungen sämtlich benutzt, so würde er für den Druckkoeffizienten einen Wert gefunden haben, der um nicht weniger als 7% von dem von ihm angenommenen Werte verschieden ist.

b) Bestimmung der fiktiven Volumänderung.

144. Obwohl Sill sich bei der Wahl des von ihm untersuchten Systems auch hat bestimmen lassen durch die Tatsache, dass das spez. Volumen von $Ba(OH)_2 . 8H_2O$ im festen Zustande bekannt ist, und er auch darauf hinweist, dass Messungen über das spez. Volumen von Lösungen dieses Stoffes in Wasser nicht vorliegen, so hat er dennoch zur Feststellung der fiktiven Volumänderung nicht das von uns oben (S. 436) beschriebene Verfahren benutzt, bei welchem die Kenntnis dieser spez. Volumina erfordert wird, sondern er hat sich damit zufrieden gegeben, die Volumänderung zu messen, welche das Auskristallisieren einer bekannten Menge fester Substanz aus einer übersättigten Lösung begleitet. Dass dieses Verfahren genaue Resultate nicht liefert, (ausgenommen in sehr speziellen Fällen), haben wir oben (S. 439 und 451) erwähnt und experimentell bewiesen.

Hätte Sill einen zweiten Versuch ausgeführt, und zwar unter Verwendung einer übersättigten Lösung anderer Konzentration, so wäre er der Ungenauigkeit seines Verfahrens wohl auf die Spur gekommen. Tatsächlich hat er einen solchen Versuch nicht angestellt. Dennoch liegt die Möglichkeit vor, dass die Abweichung hier nicht gross ist, da die von ihm benutzte Lösung nicht stark übersättigt war.

145. Gegen die Art und Weise, in der der Versuch ausgeführt wurde, lassen sich aber schwere Bedenken anführen, wie sich aus folgendem ersehen lässt.

Als Dilatometer verwendete Sill einen Kolben von 4 l Inhalt, der mit einem durchbohrten Korke verschlossen war; eine Kapillare (5 mm Lumen) in $^1/_{10}$ ccm geteilt durchsetzte den Pfropfen. Der Stand der Flüssigkeit in der Kapillare wurde bis auf 0·01 ccm geschätzt; da die beobachtete Volumänderung 1·28 ccm betrug, ist die so erreichte Genauigkeit auf etwa 1% zu setzen.

In dem Kolben befand sich die übersättigte Lösung (3540 g) sowie 50 ccm Quecksilber, die den Zweck hatten, die Flüssigkeit zu rühren, durch Hin- und Herbewegen des Kolbens.

Die Konzentration der Lösung war durch Titrieren festgestellt: dieselbe betrug 9·199% (Gramm $Ba(OH)_2 . 8H_2O$ pro 100 g Lösung).

Galt es das Volumen der übersättigten Lösung zu bestimmen, so

setzte er das Dilatometer in einen Thermostaten und kontrollierte den Stand des Meniskus in der Kapillare während zwei Stunden, nachdem der Apparat zuvor während eines halben Tages in dem Thermostaten gestanden hatte. Während dieser zwei Stunden wurde der Kolben mehrfach geschüttelt.

Man brachte die Lösung zum Kristallisieren durch Einwerfen eines kleinen Kristalls durch die Kapillare. Alsbald trat die Kristallisation ein und nach sechs Stunden betrug die Volumzunahme 1·28 ccm. Weiteres Steigen liess sich während der nun folgenden halben Stunde nicht konstatieren. Sill schliesst nun:

„... Since the stirring had been only for a few seconds at intervals of from three to six minutes instead of being continuous as in the pressure-bomb experiments, it was not be supposed that complete equilibrium had been established. The fact that no measurable increase in volume had occurred during half an hour indicated, however, that a sample of the solution could be safely removed for analysis.“

Diesem Schluss können wir nicht beipflichten. Entweder ist die Lösung im Gleichgewicht mit dem Bodenkörper, also gesättigt, oder sie ist es nicht.

Im ersteren Fall tritt, wie lange man auch wartet, eine Änderung im Stand des Meniskus nicht mehr ein und die Analyse der Lösung muss dann den Löslichkeitswert liefern, der der gesättigten Lösung entspricht. Im zweiten Fall aber muss, falls man lange genug wartet, eine Änderung im Stand des Meniskus eintreten. Sill hat dieselbe aber nicht beobachtet. Die Möglichkeit, dass die Lösung homogen und übersättigt bleibt in Berührung mit der festen Substanz, ist auszuschliessen, um so mehr, weil er bei den Messungen unter Druck bei einer der Doppelbestimmungen stets von einer übersättigten Lösung ausgeht, nur zwei Stunden schüttelt und dennoch eine gute Übereinstimmung erzielt mit dem Versuch, in welchem man von einer ungesättigten Lösung ausgegangen ist.

Es bleibt somit nur der Schluss übrig, dass das Rühren des Quecksilbers am Boden des 4 l-Kolbens nicht imstande gewesen ist, die höheren, übersättigten Schichten der Lösung zu ersetzen durch tiefer liegende, welche ihren Überschuss an fester Substanz verloren hatten.

Die Diffusion, infolge deren schliesslich die ganze Lösung homogen wird, geht offenbar so langsam vor sich, dass die dieser entsprechende Änderung im Stande des Meniskus (infolge des Auskristallisierens des Überschusses an fester Substanz), sich der Beobachtung entzieht während der Zeit, während welcher Sill gewartet hat.

Eine Bestimmung der Konzentration der Lösung, die dem 4 l-Kolben mit einer 10 ccm-Pipette entnommen war, und die also vermutlich den oberen Schichten der Lösung entstammte, lieferte als Ergebnis 8·487 g $Ba(OH)_2 . 8H_2O$ pro 100 g Lösung. Die gesättigte Lösung bei der Versuchstemperatur (25·0°) enthält aber 8·300 g pro 100 g Lösung.

Hätte Sill nicht eine, sondern zwei Proben dem Kolben entnommen, welche aus verschiedenen Tiefen herrührten, so hätte er sich ein Urteil über die Homogenität der Lösung bilden können.

Er macht nun die Annahme, dass die gefundene Konzentration für die ganze Lösung gültig ist, und berechnet damit die „fiktive" Volumänderung. Überlegt man, dass Sill für die Anfangs- bzw. Endkonzentration der Lösung die Werte 0·09199 bzw. 0·08487 in Rechnung bringt, während letztere 0·08300 betragen haben würde, wenn die ganze Lösung gesättigt gewesen wäre, so ist ein Fehler von 20 % möglich. Hierzu kommt, dass die Differenz zwischen der Volumänderung, die er zu messen beabsichtigte und der fiktiven ebenfalls beträchtlich sein kann.

c) Bestimmung der fiktiven Lösungswärme.

146. Bei diesen Messungen hat Sill sich eines adiabatischen Kalorimeters bedient, mittels dessen er also eine Korrektion für Strahlung während des Versuchs vermeiden könnte. Die Temperaturdifferenz zwischen der Umgebung und dem Kalorimeter überschritt nicht den Wert 0·01°. Auch für diese Messungen standen ihm also die erforderlichen Apparate zur Verfügung.

Das verwendete Bariumhydroxyd wurde dargestellt durch Kristallisation aus einer bei 60° gesättigten Lösung. Sodann brachte man das Präparat in einen Goochschen Tiegel und entfernte nach dem Absaugen der Mutterlauge die noch anhängende Flüssigkeit möglichst durch Zentrifugieren. Das weitere Trocknen wurde zwischen Filtrierpapier vorgenommen. Karbonatbildung trat nur in sehr geringem Masse ein „as is shown by the fact, that a sample of the product dissolved in previously boiled water, left but a scarcely perceptible turbidity".

Ernstes Bedenken erregt die Tatsache, dass das so erhaltene Präparat Wasser eingeschlossen enthielt, und zwar nach Sills Analyse 6 % der bei 25° gesättigten Lösung. Zwar bringt er eine Korrektion an für die in der anhängenden Lösung vorhandenen festen Substanz, er übersieht aber, dass diese 6 % der gesättigten Lösung eine gewisse Verdünnungswärme liefert. Dies ergibt sich aus Sills Beobachtung, dass die Lösungswärme in ziemlich starkem Masse von der Konzentration

der Lösung abhängt. Sill führt nunmehr einen kalorimetrischen Versuch aus, in welchem die Konzentration von 54% der Sättigungskonzentration auf 64% steigt; er findet eine Temperaturänderung von — 0·381°.

Zur Berechnung der Lösungswärme muss er nun noch den Wasserwert der betreffenden Lösung kennen. Hierüber bemerkt er:

„— The heat capacity of the solutions may vary from that of water by 1—2%, but in the absence of any data no account could be taken of this possible difference.“

Da es sich hier um konzentrierte Lösungen handelt, so möchten wir diese Äusserung nicht unterschreiben. Ausserdem zeigt der letzte Satz, dass Sill sich hier auf einen falschen Standpunkt stellt, wo es sich um die Prüfung eines Gesetzes handelt. Hätte er den betreffenden Wasserwert selbst durch den Versuch festgestellt, so hätte er ihn in Rechnung bringen können.

Indem er diese unzulässige Vereinfachung einführt, findet er für die Lösungswärme in dem genannten Versuch pro Gramm fester Substanz — 48·3 g-Kalorien. Eine derartige Bestimmung, während welcher die Konzentration von 64% auf 74% der Sättigungskonzentration stieg, ergab — 49·1 g-Kalorien.

Aus diesen beiden Werten extrapoliert Sill linear auf die, welche für die Sättigungskonzentration gilt. Diese Extrapolation umfasst also ein Konzentrationsintervall, das $2\frac{1}{2}$ mal so gross ist als das tatsächlich untersuchte. Dazu kommt noch, dass das Bestehen einer Unsicherheit von einem tausendstel Grad in beiden Versuchen angenommen werden darf, denn die Messung der Temperatur wurde mittels eines Thermometers vorgenommen, dessen Anweisungen er bis auf $^1/_{1000}{}^0$ mitteilt. Wahrscheinlich ist dies ein gewöhnliches Beckmannsches Instrument gewesen. Auch hier liegt die Möglichkeit vor, dass Doppelversuche unangenehme Überraschungen gebracht hätten.

Nehmen wir an, dass bei jeder der gemessenen Temperaturen ein Fehler von $^1/_{1000}{}^0$ nach verschiedenen Seiten vorliegt, so würde man für die Lösungswärmen die Zahlen — 48·4 und — 49·0, und für den extrapolierten Wert — 50·6 g-Kalorien gefunden haben. Infolge der grossen, ausserdem noch linearen Extrapolation, wird die Unsicherheit des Schlussresultates sehr bedeutend. Aus obigem ergibt sich also, dass der von Sill bestimmten Zahl für die fiktive Lösungswärme Wert nicht beigelegt werden kann.

d) Bestimmung des Temperaturkoeffizienten.

147. Zur Feststellung derselben benutzt Sill die Zahlenwerte, welche Rosenstiehl und Rühlmann [1]) im Jahre 1870 gelegentlich einer technischen Untersuchung bestimmt haben. Er entnimmt dieselben den Tabellen von Landolt-Börnstein [2]). In diesen sind indes nicht die Rosenstiehl- und Rühlmannschen Originalwerte aufgenommen, sondern Werte, welche für 10, 20, 30° — daraus berechnet sind. Bei diesen umgerechneten Werten treten aber Dezimalen auf, die nicht in der Originalabhandlung vorkommen. Diese haben Sill wahrscheinlich eine Genauigkeit vorgetäuscht, die denselben tatsächlich nicht zukommt, die sie aber auch nicht aufweisen konnten in Anbetracht des Standes der Experimentaltechnik zu der Zeit, als jene Versuche angestellt wurden.

Wir verdanken es der Liebenswürdigkeit von Kollegen Bredig in Karlsruhe, dass wir die Originalabhandlung in Händen haben. Rosenstiehl und Rühlmann beschreiben die Technik ihrer Löslichkeitsbestimmungen mit den folgenden Worten:

„... Voici comment on a opéré pour déterminer les chiffres obtenus dans le tableau ci-joint:

Le vase contenant l'eau et les cristaux de baryte, a été maintenu à une température constante, par son immersion dans une chaudière remplie d'eau à une température connue. Afin d'éviter les erreurs qui pouvaient avoir leur cause dans la sursaturation de la dissolution, on a eu soin d'opérer toujours en présence d'un excès de cristaux; le contact du liquide dissolvant et de la baryte a été maintenu pendant un temps qui a varié de 2 à 10 heures. Pour avoir une bonne moyenne, on a fait pour chaque point de la courbe, trois expériences à des températures aussi rapprochées que possible [3]). Pour déterminer la quantité de baryte dissoute, on a décanté la dissolution dans un matras taré avec son bouchon, on a pesé et on a titré avec une solution normale d'acide oxalique."

In der Tabelle, in welcher Rosenstiehl und Rühlmann ihre Resultate zusammengestellt haben, wird die Temperatur angegeben, in Graden abgerundet, ein einzelnes Mal in halben Graden. Die Konzentration ist ausgedrückt in g BaO pro 100 g Wasser bis auf 0·1 g.

In dem Intervall, das für Sill von Bedeutung ist, gelten die folgenden Zahlenwerte:

[1]) Bulletin de la Soc. industrielle de Mulhouse 40, 152 (1870).
[2]) 4. Aufl. Berlin (1912).
[3]) Der Sperrdruck rührt von uns her. (C. u. M.).

t°	12	15·5	16	21	22	30	36	41
Konzentration	2·4	2·9	3	3·6	3·7	5	6·4	7·6

(in g BaO pro 100 g Wasser).

Die Landolt-Börnsteinschen Tabellen geben die Löslichkeitswerte für jede 10°, indes ausgedrückt in g BaO pro 100 g Lösung. So gilt z. B. für 30° die Zahl 4·75, entsprechend dem Werte:

$$\frac{5}{1{\cdot}50} = 4{\cdot}76.$$

Sill hat aber die übrigen Ergebnisse seiner Untersuchung in g $Ba(OH)_2 . 8H_2O$ pro 100 g Lösung ausgedrückt.

Auch hier berechnet er also die Konzentration, in dieser Einheit ausgedrückt, aus den Zahlen der genannten Tabelle. Bei dieser Berechnung hat sich indes ein Irrtum eingeschlichen. Er multipliziert nämlich das Gewicht des BaO mit der Verhältniszahl der Molekulargewichte:

$$\frac{Ba(OH)_2 . 8H_2O}{BaO},$$

und findet dann bei 30° für die Löslichkeit den Wert 9·77. Dies würde richtig sein, wenn es sich darum handelte, sowohl die Konzentration des BaO wie die des $Ba(OH)_2 . 8H_2O$ in g pro 100 g Lösungsmittel auszudrücken, nicht aber, nun die erstgenannte Konzentration gegeben ist, in g BaO pro 100 g Lösung, und zu bestimmen ist die Konzentration des $Ba(OH)_2 . 8H_2O$, in der nämlichen Einheit ausgedrückt.

Rechnet man in der richtigen Weise, so findet man bei 30° den Wert 9·33 %. Berechnen wir für 21° aus der Rosenstiehl- und Rühlmannschen Zahl die Konzentration in derselben Einheit, so finden wir dafür 6·89 %.

Der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit, berechnet in derselben Weise wie Sill es tut, ergibt sich nunmehr zu:

$$\frac{9{\cdot}33 - 6{\cdot}89}{9} = 0{\cdot}27,$$

während er selbst dafür 0·288 findet. Der beschriebene Irrtum gibt also für sich bereits einen Fehler von 7 %.

Aber, wie oben (S. 406) bei der Berechnung des Druckkoeffizienten bereits betont wurde, führt die von Sill befolgte Berechnungsweise (die darauf hinausgeht, dass er eine Schnittkurve statt einer Tangente der Löslichkeitskurve in Betracht zieht), zu einem völlig falschen Wert des Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit.

Ausserdem aber widerspricht die von ihm selbst bei 25° gefundene Zahl der Löslichkeit des $Ba(OH)_2 . 8H_2O$, ausgedrückt in g pro 100 g

Lösung derjenigen, welche von Rosenstiehl und Rühlmann bestimmt worden ist, obwohl Sill eine gute Übereinstimmung zu finden glaubt, die zufälligerweise besteht[1]), da er die Zahlen der genannten Autoren falsch umrechnet.

Bei richtiger Verwendung liefern die Zahlen von Rosenstiehl und Rühlmann bei 25° (zwischen 21 und 30° interpoliert), den Wert 8·0 %.

Sill findet dafür selbst 8·30 % und berechnet (irrtümlich) aus den Zahlen für 20 und 30° der genannten Autoren (6·91 bzw. 9·11 %), bei linearer Interpolation für 25° den Wert 8·35 % (falsch), wobei sämtliche Werte ausgedrückt sind in g $Ba(OH)_2 . 8H_2O$ pro 100 g Lösung[2]). Zum Schluss führt Sill die Prüfung der Braunschen Gleichung aus, indem er darin die von ihm selbst gefundenen numerischen Werte substituiert. Dabei findet er zwischen dem berechneten und dem experimentell bestimmten Wert der fiktiven Lösungswärme eine Übereinstimmung bis auf 1 %.

Diese Übereinstimmung, von der er sagt: „The agreement is seen to be excellent", ist auf Grund unserer obigen Kritik auf die zufällige Kompensation mehrerer Fehler zurückzuführen.

Zusammenfassung.

Bei der experimentellen, quantitativen Prüfung des Braunschen Gesetzes in einem speziell dazu gewählten Falle, ergab sich, dass diese Beziehung den Tatbestand innerhalb der Versuchsfehler beschreibt.

Um diese Prüfung durchführen zu können, wurden von uns bestimmt:

Der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit, nachdem wir ein für diese Untersuchung geeignetes Analysenverfahren ausgearbeitet hatten.

Der Druckkoeffizient der Löslichkeit. Wir benutzten dazu mit einigen kleinen Änderungen ein von Sill dafür gegebenes Verfahren, und wandten dasselbe auf ein System organischer Verbindungen an.

Die fiktive Volumänderung. Nachdem wir den geeignetsten

[1]) Es sei denn, dass er die Ergebnisse seiner eigenen Titrationen in derselben (fehlerhaften) Weise umgerechnet hat.

[2]) Die Löslichkeitsbestimmungen von Herz und Knoch [Zeitschr. f. anorg. Chemie 41, 313 (1904)]; Herz [Zeitschr. f. anorg. Chemie 67, 365 (1910)]; Parsons und Corson [Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 1383 (1910)], sowie die von Schreinemakers [Arch. Néerl. (2) 15, 91 (1911)], liefern sämtlich ganz verschiedene Werte, die unter sich und von den obengenannten abweichen.

Weg, um diese zu ermitteln, diskutiert hatten, haben wir das spez. Volumen von Lösungen bekannter Konzentration, sowie auch das des festen Stoffes mit grosser Genauigkeit gemessen. Dabei benutzten wir ein von Andreae ausgearbeitetes Verfahren, welches wir, bei seiner Anwendung auf organische Stoffe, ungemein vereinfacht haben.

Die fiktive Lösungswärme. Infolge der Eigenschaften des von uns verwendeten Systems waren wir in der Lage, diese Grösse fast direkt zu messen, da sich herausstellte, dass es möglich war, Lösungswärmen in fast gesättigten Lösungen zu bestimmen. Für diese Messungen wurde ein elektrisches Verfahren ausgearbeitet, das die Genauigkeit derselben in sehr erwünschter Weise erhöhte.

Schliesslich ist bei diesen Untersuchungen gleichförmiger Druck als bestimmender Faktor von Lösungsgleichgewichten in ein neues Licht getreten. Die bisher herrschende Auffassung, dass der Einfluss desselben auf die Löslichkeit ein sehr geringer ist, bedarf einer Revision, da die von uns ausgeführten Untersuchungen, sowie die sich daran knüpfenden Betrachtungen ergeben, dass die bisher untersuchten Systeme, deren Verhalten zu dieser Auffassung geführt hat, einen sehr speziellen Platz einnehmen.

Utrecht, im Juni 1918. van 't Hoff-Laboratorium.

Flüssige Kristalle und anisotrope Flüssigkeiten.

Von
D. Vorländer.

(Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle.)

(Eingegangen am 17. 12. 18.)

In einem Referat über Physikalische Chemie von Emil Baur[1]) lese ich unter der Überschrift „Anisotrope Flüssigkeiten“ folgendes:

„Die jetzt wohl durchgängige Auffassung der doppelbrechenden Flüssigkeiten geht dahin, dass dieselben als Isodispersoïde anzusprechen sind, deren disperse Phase aus ultramikroskopisch feinen fädigen oder blättrigen Individuen besteht, die paketweise gleichgerichtet sind.“

Hierbei werden mit dem Worte „anisotrope Flüssigkeiten“ die bekannten flüssigen Kristalle bezeichnet. Ich muss gestehen, dass diejenigen Forscher, die sich mit flüssigen Kristallen beschäftigen und nicht einfach über die gegebenen Tatsachen hinwegsehen, bisher von „Isodispersoiden“ und „dispersen Phasen“ wenig gemerkt haben. Wo eine „disperse Phase“ ist, müsste wohl auch eine zweite Phase oder ein Dispersionsmittel vorhanden sein; das System wäre heterogen; und wo ist dieses bei den homogenen flüssigen Kristallen? Wie sollen die von mir beschriebenen[2]) polymorphen flüssigen Formen und die optisch leeren flüssigen Kristalle auf Grund der oben gegebenen Theorie der „anisotropen Flüssigkeiten“ entstanden sein?

Die „durchgängige Auffassung“ stammt unzweifelhaft von Bose[3]) und Nernst[4]) her. Man kann nicht oft genug wiederholen, dass die Ansichten von Bose und Nernst über die flüssigen Kristalle gänzlich verfehlt sind[5]). Bose hat auf Grund meiner experimentellen Arbeiten die von mir angenommenen Molekülstäbchen und Bündel in „Molekül-

---

[1]) Jahrbuch der Chemie, Braunschweig, Vieweg u. Sohn, 25, 362 (1916).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2033 (1908).

[3]) Physik. Zeitschr. 8, 513 (1907); 9, 708 (1908).

[4]) Lehrbuch der theoret. Chemie.

[5]) Vgl. Leopoldina, Heft 46, Nr. 3 (1910).

schwärme" verwandelt und betrachtet dann die flüssigen Kristalle als eine besondere Art inhomogenes System, in welchem anisotrope Schwärme im anisotropen oder isotropen (?) stofflich identischen Medium sich ordnen (Vergleich mit Seifenschaum). Dabei wird für die Berechnung irrtümlicherweise eine hantelförmige Gestalt der Moleküle vorausgesetzt. Ich möchte betonen: Nicht eine einzige tatsächliche Beobachtung besteht, aus der die inhomogene Natur der flüssigen Kristalle hergeleitet werden könnte. Die Molekülschwärme erwecken die falsche Vorstellung, als ob die Flüssigkeit zur Erregung der Anisotropie in Bewegung sein müsste. Ferner sind scharfe Übergangspunkte, Begrenzungsflächen und polymorphe Formen bei den Schwärmen unmöglich. Durch lebhaftes Quirlen müsste man die „anisotropen Flüssigkeiten" isotrop machen können. Durch Versuche lässt sich nachweisen, dass die optisch leeren, klaren flüssigen Kristallschichten durch Auflösung von sehr kleinen Mengen eines isotropen Mediums, $^1/_{100000}$ Teil Paraffinum liquidum, Olivenöl u. a. bereits gestört und trübe werden. Ich kann nur dringend empfehlen, sich bei der Erörterung über die flüssigen Kristalle an die Tatsachen zu halten: Erwiesen ist durch meine Untersuchungen[1]) lediglich, dass zwischen der Anisotropie der flüssigen Kristalle und der chemisch-molekularen Gestalt der kristallinisch flüssigen Substanzen eine Beziehung besteht, und dass ausser der Gestalt auch die energetische Beschaffenheit der chemischen Moleküle (Salz, Säure, Ester usw.) von grösster Bedeutung für den kristallinisch flüssigen Zustand ist. In welcher Weise die Moleküle weiterhin sich zu flüssigen Kristallen ordnen und die polymorphen, anisotrop flüssigen Formen, oft vier bei einer Substanz, erzeugen, ist unbekannt.

„Anisotrope Flüssigkeiten" und „flüssige Kristalle" werden ausser in Nernsts Lehrbuch der theoretischen Chemie auch in Vorträgen über „Moderne Probleme der allgemeinen Chemie" von W. Herz[2]) gleichgestellt: „am richtigsten wäre es wohl," die flüssigen Kristalle „anisotrope Flüssigkeiten zu nennen". Herz meint: „Die Anisotropie dieser Flüssigkeiten kann nicht wie bei festen Kristallen auf einer regelmässigen Anordnung der kleinsten Bestandteile beruhen, denn infolge der Beweglichkeit der Flüssigkeiten würde sich eine solche Anordnung dauernd verschieben". Ein solcher Einwand ist unzutreffend. Man nehme Quarzkristalle, pulverisiere sie im Mörser und rühre das Pulver mit dem Pistill gründlich durcheinander. Der Quarz bewahrt bei fortge-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1970 (1907); **41**, 2033 (1908); **43**, 3133 (1910); Physik. Zeitschr. **15**, 141 (1914).

[2]) Stuttgart, Enke, 1918, S. 35.

setzter Zerteilung selbst bis zu den „kleinsten Bestandteilen" seine Anisotropie, solange er chemisch Quarz bleibt, und ebenso verhalten sich die flüssigen Kristalle; sie werden beim Quirlen nicht isotrop.

Man kann über die Natur der flüssigen Kristalle sehr verschiedener Meinung sein — unzweifelhaft ist die Ordnung der flüssigen Kristalle nicht in allen Richtungen die gleiche wie bei festen Kristallen, und eine Raumgitterstruktur lässt sich bei den flüssigen Kristallen bis jetzt nicht erweisen —, doch zwei Dinge wird man unterscheiden müssen:

1. Anisotrope Flüssigkeiten, welche durch äussere physikalische (mechanische, thermische, elektrische u. a.) Einflüsse oder auch durch organisches Wachstum anisotrop geworden sind. Bei Fortfall der äusseren Einflüsse verwandeln sich diese anisotropen Flüssigkeiten ohne bestimmten Übergangspunkt in gewöhnliche isotrope Flüssigkeiten. Zwischen der anisotropen und der isotropen Flüssigkeit fehlt eine scharf begrenzende Oberfläche. Das Gebiet dieser anisotropen Flüssigkeiten erstreckt sich auf folgende Erscheinungen:

a) Doppelbrechung bei gepressten oder erwärmten Gläsern, bei gedehnten Harzen und Gummiarten, Kautschuk, Kolophonium, Kanadabalsam, Kirschgummi, Kunstseide u. a. (Fresnel, Biot, Maxwell, Mach, H. Ambronn u. a.).

b) Doppelbrechung von rotierenden Flüssigkeiten, Rizinusöl, Olivenöl, Rüböl, Leinöl, Mandelöl (Kundt, de Metz). Hierhin gehören auch die Schmieröle, die zwischen Wagenachse und Rad bei der Drehung doppelbrechend werden können. Beziehungen zwischen Doppelbrechung der Flüssigkeiten und molekularer Struktur sind zu erwarten, aber einstweilen an den wenigen geprüften Substanzen nicht deutlich zu erkennen.

c) Doppelbrechung von Flüssigkeiten durch elektrische Spannungen (Kerr). Auch hier sind Beziehungen zur chemischen Struktur noch nicht ersichtlich.

d) Anisotropie von Flüssigkeiten unter dem Einfluss der Oberflächenspannung. Der Siedepunkt von Flüssigkeiten wird beeinflusst durch die molekulare Gestalt infolge der richtenden Oberflächenspannung, so dass Substanzen von vorherrschend kugelförmiger Gestalt leichter verdampfen und niedriger sieden können, als isomere Substanzen mit vorwiegend stäbchenförmiger Struktur (Hinrichs, Alex. Naumann, Dittmar u. a.).

e) Doppelbrechung der Baumwollfaser, Muskelfibrillen (?) u. a. entsteht vielleicht auch durch feste oder weiche anisotrope Kristalle.

2. Anisotrope Flüssigkeiten, welche ebenso wie feste Kristalle Ordnung und Gestalt annehmen infolge innerer chemisch-molekularer oder atomarer Energie, und welche deshalb flüssige Kristalle oder kristallinische Flüssigkeiten heissen. Wie die festen Kristalle haben die flüssigen Kristalle die Fähigkeit zur Polymorphie im anisotrop flüssigen Zustand, zeigen bestimmte Übergangspunkte sowohl zwischen den einzelnen optisch anisotropen Phasen,

als auch zwischen anisotroper und isotroper Flüssigkeit, und sie entwickeln zwischen den verschiedenen Flüssigkeiten scharf begrenzte Oberflächen. Das umfangreiche Gebiet erstreckt sich auf die zuerst von F. Reinitzer entdeckten, dann von O. Lehmann, Gattermann, R. Schenck u. a. erforschten doppelbrechenden Flüssigkeiten.

Wer nun die flüssigen Kristalle anisotrope Flüssigkeiten nennt, der verkennt völlig die bedeutsame, experimentell erwiesene Ähnlichkeit zwischen festen und flüssigen Kristallen. Der Kristall fängt nicht da an, wo ein atomares Raumgitter erscheint — die Kristallographen haben sich mit dieser Definition in neuerer Zeit ihr Arbeitsgebiet in unzweckmässiger Weise eingeschränkt — sondern kristallinisch ist jeder Stoff, mag er fest, flüssig oder gasig sein, der auf Grund innerer chemischer Energie Ordnung angenommen hat. Ferner wird mit dem Ausdruck „anisotrope Flüssigkeiten" Verwirrung in die Verhältnisse hineingebracht, denn die beiden Erscheinungen 1. und 2. müssen so weit als möglich auseinander gehalten werden: 1. die durch Aussenwirkung erzwungene Anisotropie und 2. die natürliche, chemische Anisotropie[1]). Ich möchte deshalb den Vorschlag machen, den flüssigen Kristallen ihren ehrlich erworbenen Namen zu belassen.

Zu den flüssigen Kristallen hat man noch eine Erscheinung hinzugezogen: die von Freundlich und Diesselhorst[2]) aufgefundene Anisotropie des kolloiden Vanadinpentoxydhydrats. Soweit ich an selbst hergestellten Präparaten habe beobachten können, gehören diese weder zu den „anisotropen Flüssigkeiten" noch zu den „flüssigen Kristallen". Die Doppelbrechung tritt an alten, durch Reiben und Fliessen bewegten Präparaten des Vanadinoxydhydrats auf und auch an frischen, ruhenden, schleimigen Präparaten (0·5 g Ammoniumvanadat, verrieben mit 2—3 ccm verdünnter Salzsäure v. spez. Gew. 1·03; nach 3 Stunden mit Wasser auf aschefreies Filter gespült und bis zur Bildung einer Gallerte ausgewaschen). Die schleimigen Präparate bestehen aus stark doppelbrechenden, schlierigen flüssigen Massen, und zwischen oder über diesen bewegt sich ein Gewimmel von kleinen Teilchen im Wasser, welche mit Paraboloïdkondensor sichtbar werden. Diese Teilchen haben nicht die Form von Stäbchen oder nadelförmigen Kristallen — letztere sind nebenbei auch sichtbar —, sondern sie erscheinen wie Tröpfchen,

---

[1]) Damit ist nicht ausgeschlossen, dass die natürliche Anisotropie auch durch äussere Wirkungen beeinflusst werden kann.

[2]) Physik. Zeitschr. 16, 419 (1916). Zeitschr. f. Elektroch. 22, 27 (1916). Freundlich u. Leonhard, Kolloid. Beihefte 7, 172 (1917).

die beim Zusammenprallen zusammenfliessen, bei der Bewegung sich länglich strecken und gelegentlich teilen. Mit Emulsionen von kristallinischen Flüssigkeiten in Wasser hat die Erscheinung wenig Ähnlichkeit. Ich vermag nicht zu erkennen, inwiefern diese doppelbrechende, kolloide wässerige Lösung von kristallisiertem Vanadinpentoxyd mit den flüssigen Kristallen vergleichbar sein soll, oder wie man darin eine Stütze für die „Schwarmtheorie der anisotropen Flüssigkeiten" finden kann.

Über rhythmisches Erstarren.

Von

D. Vorländer und Ilse Ernst.

(Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 12. 18.)

Beim Abdunsten oder Eindampfen von Lösungen vieler, sehr verschiedenartiger Stoffe kann man eine rhythmische Abscheidung von Kristallen aus den Lösungen beobachten. Besonders schön tritt die Erscheinung auf bei wässerigen Lösungen der 5-Nitrophenyl-2-glyzin-1-karbonsäure. Die Säure (gelbliche Nadeln aus Wasser, Schmelzp. 227° unter Zersetzung[1]) entsteht beim Nitrieren von Phenylglyzin-*o*-karbonsäure und scheidet sich beim Abdampfen verdünnter Lösungen in Schalen, Uhrgläsern, Bechergläsern u. a.[2]) auf dem Wasserbade in sehr regelmässig angeordneten Kristallringen aus. Die Bildung solcher Ringe hängt zusammen mit der Oberflächenspannung und der Adhäsion der Lösung an der Gefässwand während der Volumverminderung der Lösung und weiter mit dem Umstande, dass die Lösung nach Beginn der ersten Kristallausscheidung am Rande von diesen Kristallen kapillar angesaugt und bis zu einem gewissen Grade festgehalten wird. Bei fortschreitender Volumverminderung durch Abdampfen gewinnt die Oberflächenspannung der Lösung das Übergewicht über Adhäsion und kapillare Saugwirkung, so dass die Lösung sich sprungweise am Rande der Gefässwand zurückzieht.

Viel seltener ist die Erscheinung rhythmischen Erstarrens oder Kristallisierens aus dem erkaltenden Schmelzfluss. Unter mehreren Tausenden von Stoffen, die im Laufe der Jahre in Halle auf kristallinisch flüssige Eigenschaften geprüft, geschmolzen und zum Erstarren gebracht worden sind, befanden sich nur einige wenige; besonders hervorzuheben ist der *p*-Äthoxybenzal-*p*-aminohydrozimtsäureäthylester. Dieser Äthoxyester übertrifft an rhythmischem Kristallisationsvermögen

[1]) Eingehend beschrieben in der Diss. von Martin Hartmann, Halle 1914.

[2]) Weniger gut auf planen Glasplatten.

alles, was bislang auf diesem Gebiete bekannt ist. Wir haben den Ester aus p-Nitrohydrozimtsäure [1]) durch Reduktion zu p-Aminohydrozimtsäure [2]), Esterifizierung dieser Säure und durch Kondensation des p-Aminohydrozimtsäureäthylesters [farblose Schuppen aus Alkohol; Schmelzp. 34°] [3]) mit p-Äthoxybenzaldehyd dargestellt. Der Äthoxybenzalaminohydrozimtsäureäthylester, $C_2H_5O . C_6H_4CH:N . C_6H_4 . CH_2 . CH_2COOC_2H_5$, kristallisiert aus Alkohol in farblosen Blättchen und schmilzt bei 59° (zuweilen nach vorhergehendem Sintern) direkt zur amorphen Flüssigkeit; diese letztere wird bei der Unterkühlung kristallinisch flüssig und dann kristallinisch fest; der Ester ist also monotrop kristallinisch flüssig. Der Übergang zwischen der kristallinisch flüssigen und der amorph flüssigen Phase liegt bei 34° (bei aufsteigender Temperatur gemessen).

$$\text{am. fl.} \overset{59^0}{\leftrightarrows} \text{krist. fest}$$
$$34^0 \nwarrow\searrow \quad \nearrow$$
$$\text{krist. fl.}$$

Durch Absättigung der Doppelbindung mit Wasserstoff ist der stark enantiotrope, kristallinisch flüssige Zustand des p-Äthoxybenzalaminozimtsäureäthylesters [4]) im entsprechenden Hydrozimtsäureester zum monotrop kristallinisch flüssigen Zustand herabgesunken. Dieses Verhältnis zwischen einfacher und doppelter Bindung findet sich auch bei anderen kristillinisch flüssigen Substanzen, während die dreifache Kohlenstoff bindung in ihrer Wirkung zwischen der einfachen und der doppelten Bindung steht [5]).

Das rhythmische Erstarren tritt nun auf, wenn die kristallinische Flüssigkeit oder auch die amorphe Flüssigkeit direkt in den kristallinisch festen Zustand übergeht. Die Erscheinung ist bei dem Äthoxyhydrozimtester zumeist mit dem Auftreten der kristallinisch flüssigen Phase verknüpft, doch nicht notwendig hiervon abhängig, denn sie zeigt sich auch bei dem direkten Übergang amorph flüssig → kristallinisch fest (bei unzureichender Unterkühlung). Der Rhythmus hängt in keiner Weise zusammen mit irgendwelchen Verunreinigungen oder Beimischungen. Beim Aufbewahren erleidet der Äthoxyhydrozimtester, zumal an der Luft, nach einigen Wochen eine Zersetzung; er färbt sich gelblich, wird schmierig und verliert die Fähigkeit, rhythmisch zu erstarren. Durch Umkristallisieren des zersetzten

[1]) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. **163**, 132.
[2]) Gabriel u. Steudemann, Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 843 (1882).
[3]) Salkowski, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1921 (1895).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2039 (1908).
[5]) Vgl. Franz Janecke, Diss. Halle 1910.

Präparates aus Alkohol lässt sich der Ester dann wieder reinigen und erstarrt nach dem Trocknen und Schmelzen wie vorher rhythmisch.

Die wichtigste Bedingung für das Auftreten des Rhythmus beim Kristallisieren der flüssigen Schmelze ist die ungehinderte Entwicklung, Hebung und Senkung der Oberfläche von festen Kristallen und von Flüssigkeit. Die Schmelze muss auf einer Unterlage ohne Deckglas u. a. ausgebreitet sein und erstarren. Niemals entsteht der Rhythmus, wenn man die Schmelze zwischen zwei Glasplatten erstarren lässt und somit die freie Entwicklung der Oberfläche hindert. Der Chemiker, der seine Substanzen nur im Schmelzröhrchen erhitzt und abkühlt, beobachtet nichts. Bei der rhythmischen Bewegung kann man folgendes genau verfolgen:

1. Beim Erkalten der auf einer Glasplatte ausgebreiteten flüssigen Schmelze — wenige Tropfen sind ausreichend — beginnt von irgendeinem Punkte die Kristallisation unter Bildung eines festen, runden Kristallkuchens oder eines Kristallfilzes.

2. Dieser feste Kristallfilz wirkt kapillar auf die umgebende Flüssigkeit und saugt sie lebhaft an. Die Flüssigkeit strömt von allen Seiten hinzu, steigt in dem Kristallfilz in die Höhe und erstarrt, so dass der Kristallfilz sowohl nach der Höhe als auch nach der Seite wächst, während die Oberfläche der Flüssigkeit sinkt.

3. Sodann entsteht ein sehr kurzer Ruhezustand, weil sich zwischen der kapillaren Saugwirkung des Kristallkuchens und zwischen der entgegenwirkenden Adhäsion der beim Erkalten etwas dickflüssiger gewordenen Flüssigkeit an der Glasunterlage ein Gleichgewicht einstellt. In diesem Zustand hört die Flüssigkeit auf zu strömen, und der feste Kristallkuchen wächst nicht mehr nach der Höhe und Seite.

4. Doch sobald dieser Ruhezustand erreicht ist, wachsen die festen Kristalle von dem Kristallkuchen aus plötzlich nach der Seite mit grosser Geschwindigkeit in die Flüssigkeit hinein, so dass die Flüssigkeit sich vor dem Saume der anschiessenden festen Kristalle aufstaut oder ansammelt und dadurch die seitliche Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle aufhält.

5. Der so gebildete feste Kristallsaum wirkt von neuem kapillar saugend auf die Flüssigkeit und wächst über ihr Niveau hinaus in die Höhe wie bei 2. unter Bildung eines festen Kristallringes oder Ringteiles um den ursprünglichen Kristallfilz.

6. Von jetzt ab wiederholt sich der Ruhezustand (3) und das Seiten- (4) und Höhen(5)-Wachstum der Kristalle in überaus regelmässiger, rhythmischer Folge (3, 4, 5), zuletzt bei geringer Nahrung durch wenig Flüssigkeit oft rascher als anfangs.

7. Wenn die Kristallisation an mehreren Punkten beginnt, so wirken die rhythmischen Bewegungen zusammen unter Bildung von bestimmten Figuren.

Die beigegebenen Abbildungen (Mikrophotographien im gewöhnlichen, weissen Licht) sind danach ohne weitere Erläuterung verständlich; die schwarzen runden Flecke sind die anfänglich entstandenen hohen Kristallkuchen. Von der Seite gesehen, erscheint eine solche erstarrte Schmelze wie ein eigenartiges Gebirge: Berg und Tal werden überragt von einzelnen mächtigen Quellkuppen und Phenolithfelsmassen; sollte das auf der festen Erdoberfläche ausgebreitete und erkaltende Magma unter günstigen Bedingungen die Fähigkeit gehabt haben, rhythmisch zu erstarren?

Bücherschau.

Die Änderungen der Lichtabsorption bei der Salzbildung organischer Säuren von Dr. J. Lifschitz. Mit 15 Textabbildungen. Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von Prof. Dr. W. Herz. Band XXI. 116 Seiten. Stuttgart, 1914. Verlag von Ferdinand Enke. Preis M. 4.50.

Wir haben es in dem vorliegenden Hefte nicht sowohl mit einer zusammenfassenden, objektiv geschichtlichen Dartellung eines begrenzten wissenschaftlichen Tatbestandes zu tun, als vielmehr mit einer Arbeit, die aus der Erörterung schwebender Probleme entstanden ist und durch die Mitteilung eigener Forschungsresultate mehr den Charakter einer ausgedehnten Abhandlung als den einer Lehrschrift angenommen hat. Der Gedankenkreis, in dem sich der Verfasser bewegt, stammt aus der Schule von A. Hantzsch. Er sucht demgemäss seinen Schwerpunkt in konstitutiven Anschauungen im Sinne der speziellen organischen Chemie und steht dadurch dem Gedanken- und Forschungskreise der allgemeinen Chemie etwas ferner. *W. O.*

Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie von Dr. H. F. Boeke. Mit 168 Textfiguren und 2 Tafeln. XI + 428 Seiten. Verlag von Gebrüder Borntraeger, Berlin W 35, Schöneberger Ufer 12a. Preis geh. M. 15.60.

Dieses Werk gehört zu der gegenwärtig bereits recht zahlreichen Gruppe von Büchern, in denen die klärende und befruchtende Wirkung der Fortschritte, welche die Chemie im letzten Menschenalter genommen hat, auf diejenigen Wissenschaften zum Ausdruck kommt, welche von der Chemie mehr oder weniger abhängig sind, indem sie sich teils als Sondergebiete der Chemie selbst, teils als Disziplinen erweisen, für welche die Chemie als Hilfswissenschaft von allgemeiner Beschaffenheit in Betracht kommt. Das vorliegende Werk gehört in die erste Gruppe hinein, denn die Fragen der Petrographie, der Gesteinsbildung in der Erdkruste sind rein chemische Fragen. Sie unterliegen nur aus äusseren Gründen einer Sonderbehandlung, nämlich weil es sich um chemische Produkte handelt, die in dem Schmelzofen der natürlichen Gesteinsmassen auf der früher feurigflüssigen Erde sich gebildet haben. Da es sich hier um die Ergebnisse eines chemischen Werdeganges handelt, so ist es natürlich, dass eine Chemie, welche es nur mit den gewordenen Produkten, nicht aber mit den Gesetzen des Werdens zu tun hatte, wie es die Beschaffenheit unserer Wissenschaft bis in das letzte Viertel des vorigen Jahrhunderts war, nicht eben viel zur Aufklärung dieser Verhältnisse hatte beitragen können.

Was nun das vorliegende Buch anlangt, so ist vorauszuschicken, dass der Verfasser vollständig und sicher über die Voraussetzungen verfügt, die zu einer gedeihlichen und wissenschaftlich fruchtbaren Behandlung des Gegenstandes er-

forderlich sind. Soweit sich der Berichterstatter hat überzeugen können, sind nirgendwo Bedenken gegen die benutzten Anschauungen und Denkhilfsmittel auszusprechen. Es ist weiterhin hervorzuheben, dass der Verfasser sich, obwohl er sich der schöpferisch-organisatorischen Tätigkeit seiner Arbeit bewusst ist, doch von der Überschätzung der neuen Denkmittel nicht nur persönlich frei hält, sondern auch seine Leser gelegentlich eindringlich davor warnt.

Kann somit das, was er mitgeteilt hat, ohne Rückhalt gutgeheissen werden, so wird man doch vielleicht Bedenken in bezug auf das äussern dürfen, was er nicht gebracht hat. An vielen Stellen, wo man eine eingehende und anschauliche Beschreibung gern sähe, namentlich gelegentlich der experimentell-technischen Erörterungen im ersten Abschnitt, begnügt er sich mit der Angabe der Literaturstellen, wo dergleichen zu finden ist und teilt im übrigen nur das Grundsätzliche der Verfahren, nicht aber die Einzelheiten ihrer Ausführung mit. Wenn man auch vielleicht eine solche Anordnung des Stoffes aus methodischen Gründen gutheissen kann, wird man sie doch in pädagogischer Beziehung nicht loben, da sie den Anfänger, für den doch auch das vorliegende Werk bestimmt ist, von der unmittelbaren Anschauung der Tatsachen ab und ihrer theoretischen Auf- und Zusammenfassung mehr als billig zuwendet. Ist es doch ein Nachteil der ganzen gegenwärtigen Chemie und Physik, dass infolge der ungeheueren Fülle des Erforschten, die lebendige Anschauung tatsächlicher Verhältnisse dem Schüler nur in einem höchst begrenzten Gebiete zugänglich gemacht zu werden pflegt und er deshalb mehr als billig von der unmittelbaren Erfassung der Mannigfaltigkeit der Naturerscheinungen zu der notwendig einseitigen Darstellung gewisser Seiten derselben durch die theoretischen und allgemeinen Gedanken gelenkt wird.

Organisatorisch kann man freilich einwenden, dass eine derartige Beschreibung in ein besonderes Werk gehört, das sich mit der petrographischen Technik beschäftigt. In solchem Sinne aber muss so ziemlich jedes Lehrbuch in eine Anzahl Einzelwerke zerlegt werden. Es ist also nur eine Frage der Zeit, wann diese Zerlegung, die bisher nur symbolisch zwischen denselben Buchdeckeln in Abschnitten, die man häufig „Bücher" nennt, erfolgte, auch tatsächlich eintreten wird, so dass derartige Werke sich als Sammlungen einzeln gehandhabter Teilschriften herausgegeben werden. Sobald die allgemeinen Verhältnisse es gestatten, wird der Berichterstatter selbst mit einem Beispiel für diese neue Technik der Lehrbücher vorgehen, indem er die Farbenlehre in solcher Gestalt vorbringen wird. Vielleicht veranlasst das auch den verdienstvollen Verfasser des vorliegenden Werkes, zunächst die angedeutete technische Schrift auszuarbeiten und zu veröffentlichen und weiterhin das schnell anwachsende Gesamtmaterial seines Gebietes in solchem Sinne monographisch zu bearbeiten. *W. O.*

Über die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung der Fettsäuren.

Von

P. Waentig und G. Pescheck.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen den 13. 5. 19.)

Einleitung.

In einer Untersuchung über den Nachweis von Kokosfett in Butterfett auf kryoskopischem Wege stellte der eine von uns mit W. Goy[1]) fest, dass die Glieder der gesättigten Fettsäurereihe die Löslichkeit irgendeiner Fettsäure sehr beträchtlich erhöhen. Als Ursache dieser Erscheinung wurde die Bildung leichtlöslicher Additionsverbindungen zwischen den in Frage kommenden Fettsäuren angenommen. Zur Begründung dieser Annahme wurde das kryoskopische und ebullioskopische Verhalten der Lösungen zweier Fettsäuren geprüft und andererseits die Abhängigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung von der Natur des Lösungsmittels studiert. Es konnte jedoch kein klares Bild von den vorliegenden Verhältnissen gewonnen werden. Durch die vorliegende Untersuchung ist dies bis zu einem gewissen Grade erreicht worden, und zwar hat sich die oben aufgestellte Arbeitshypothese betätigt, allerdings mit der Modifikation, dass die Löslichkeitsbeeinflussung auf einer doppelten Umsetzung der Eigenmolekülkomplexe der Fettsäuren beruht. Der Grad der Löslichkeitsbeeinflussung ist daher stark von der Natur der Lösungsmittel abhängig, nicht dagegen von der Temperatur. Die Löslichkeitsbeeinflussung beschränkt sich nicht auf die aliphatischen Fettsäuren untereinander, sondern zeigt sich auch bei aromatischen Säuren und Verbindungen, die die Gruppen $= CO$ und $\equiv COH$ enthalten. Es konnte die Entstehung von Verbindungen der Fettsäuren auch in ihren flüssigen und festen Gemischen wahrscheinlich gemacht werden.

Der grösste Teil der Versuche ist mit Palmitinsäure und Laurinsäure und Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel angestellt.

[1]) Inaug.-Diss. Leipzig 1913.

I. Über die gegenseitige Beeinflussung der Fettsäuren in gelöstem Zustand.

A. Über die Löslichkeit der Palmitinsäure.

Für die weiteren Versuche war die Kenntnis der Löslichkeit der Palmitinsäure im Tetrachlorkohlenstoff bei verschiedenen Temperaturen erforderlich.

Es ergab sich, dass diese erheblich von Flüssigkeitsspuren im CCl_4 abhängig ist, und zwar lösen sich bemerkenswerterweise in flüssigem CCl_4 ganz erheblich grössere Mengen Palmitinsäure auf[1]). Ferner zeigte es sich, dass die Löslichkeit der Säure von der Menge der Bodenkörper abhängig war. Die Säure war also nicht rein.

Da die diesbezüglichen Versuche allgemeineres Interesse bieten, so seien sie zunächst etwas ausführlicher beschrieben. Das Gefäss für die Löslichkeitsbestimmung hat die Form eines gewöhnlichen Gefrierrohres mit seitlichem Stutzen, der durch ein angeschliffenes Chlorcalciumrohr verschlossen wird. Als Rührvorrichtung dient ein magnetischer Rührer, der hier wegen der hohen Flüssigkeitssäule 3 Platinringe trägt. Am unteren Ende des Gefrierrohres befindet sich ein kapillares Ausflussrohr, welches durch einen Glashahn verschlossen wird. Über der Ausflussstelle ist ein Kreuz aus Platin eingeschmolzen, welches bestimmt ist, einen Wattebausch festzuhalten, welcher als Filter für die entmischte Fettsäurelösung dient. Um das Bestimmungsrohr herum befindet sich schmelzendes Eis, das sich in einem Dewarschen Gefäss befindet, durch dessen unteren Tubus das kapillare Ausflussrohr ragt. Einige Schwierigkeiten bereitete die Abdichtung des unteren Tubus des Dewarschen Gefässes, durch welchen das Kapillarrohr des Bestimmungsgefässes führte. Schliesslich bewährte sich die Anwendung einer $^1/_2$ cm hohen Quecksilberschicht über dem eingelassenen Gummistopfen, wodurch ein Durchtritt der Badflüssigkeit gänzlich vermieden wird. Die obere Öffnung des Bestimmungsrohres wird verschlossen durch einen Korkstopfen, durch den ein Thermometer in die Lösung führt. Das von der Phys.-Techn. Reichsanstalt geeichte Quecksilberthermometer, welches mittels einer Lupe abgelesen wird, ist in $^1/_{20}{}^0$ eingeteilt. Der Glashahn, welcher das kapillare Ausflussrohr verschliesst, ist mit einer nicht allzu konsistenten Lösung von Phosphorpentoxyd in Wasser eingerieben, wodurch die nötige Dichtung erzielt wird. Fraktionierte Destillation bei 15 mm

[1]) Bez. der Einzelheiten dieser Versuche vgl. die Dissertation v. G. Pescheck. Leipzig 1918.

Druck und fraktioniertes Umkristallisieren aus Äther passten nicht zu einer Reinigung der Säure, erst durch fraktioniertes Umkristallisieren der Palmitinsäure aus Äther gelang es endlich, eine Fraktion zu erhalten, deren Löslichkeit nicht mehr von der Menge des Bodenkörpers abhängig war.

Zur Verfolgung der Wirksamkeit der Reinigung wurde jedoch anstatt der direkten Bestimmung der Löslichkeit der Palmitinsäure die viel schneller und ebenso genau ausführbare Bestimmung der Lösungstemperatur angewandt, d. h. die Bestimmung der Temperatur, bei welcher eine bestimmte Menge Säure gerade von einer bestimmten Menge Lösungsmittel aufgenommen wird. Diese Temperatur steht natürlich mit der Löslichkeit im engen Zusammenhange.

Zu diesem Zwecke wurde eine bestimmte Menge Fettsäure in einer bestimmten Menge Lösungsmittel in einem Gefrierrohr gelöst und dann das Rohr in Eiswasser gekühlt, bis ein Teil der gelösten Säure sich abschied. Sobald die Abscheidung eingetreten war, wurde das Gefrierrohr aus dem Kühlbad herausgenommen und dann, unter beständigem Rühren mit einem Beckmannrührer, das Ansteigen des Thermometers, das eine $^1/_{20}{}^0$-Teilung hatte und von der Phys.-Techn. Reichsanstalt geeicht war, beobachtet und diejenige Temperatur festgestellt, bei der die durch die suspendierte Säure hervorgerufene Trübung des Lösungsmittels gerade verschwand. Wenn man für völlige Trockenheit des Tetrachlorkohlenstoffs durch Destillation über Phosphorpentoxyd sorgt, so lässt sich, wie die nachstehende Zusammenstellung zeigt, die Lösungstemperatur ohne besondere Vorsichtsmassregeln und ziemlich unabhängig von der Zimmerbeleuchtung usw. genau feststellen.

Zunächst wurde bestimmt, ob die Lösungstemperatur konstant gefunden wird, wenn man je 0·5 g Palmitinsäure in je 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff löst, d. h. es wurde ermittelt, ob man statt einer bestimmten Gewichtsmenge Lösungsmittel auch ein bestimmtes Mass (15 ccm) nehmen kann, ohne die Genauigkeit der Bestimmung zu gefährden.

Der Versuch ergab, dass man das Lösungsmittel einfach aus einer graduierten Pipette in das Gefrierrohr einlaufen lassen kann, ohne dass dadurch ein Versuchsfehler entsteht. Man umgeht somit immerhin die langwierige Arbeit des Abwägens des Lösungsmittels.

Die Reinigung der Palmitinsäure erfolgte nun so: 48 g wurden aus Äther in drei Fraktionen umkristallisiert und von jeder Fraktion die Lösungstemperatur bestimmt. Darauf wurde die mittlere (Haupt-) Fraktion wiederum in zwei Fraktionen umkristallisiert. Die erste (Haupt-) Fraktion wiederum in zwei, u. s. f. Dies Verfahren wurde so lange fort-

gesetzt, bis zwei aufeinanderfolgende Hauptfraktionen die gleiche Lösungstemperatur zeigten.

In der folgenden Tabelle ist das Ergebnis der fraktionierten Kristallisation des Kahlbaumschen Präparates aus Äther in Abhängigkeit von der Lösungstemperatur gegeben.

Tabelle 1.

Lösungstemperaturen der Kristallfraktionen der aus Äther umkristallisierten Palmitinsäure.

Art der Palmitinsäure	g	ccm L	Lösungstemperatur
Präparat Kahlbaum	0·5	15	10·45°
Hauptfraktion	0·5	15	10·60
Nebenfraktion I	0·5	15	8·80
„ II	0·5	15	8·60
Hauptfraktion	0·5	15	10·80
Nebenfraktion	0·5	15	9·15
Hauptfraktion	0·5	15	10·85
Nebenfraktion	0·5	15	10·10
Hauptfraktion	0·5	15	10·85
Nebenfraktion	0·5	15	10·70

Nachdem so eine Fettsäure erhalten war, deren Hauptfraktion die gleiche Lösungstemperatur hatte, wie die vorhergehende und deren Nebenfraktion fast die gleiche Lösungstemperatur besass, wurde mit dieser Fraktion nochmals die Löslichkeit bei 0° in Tetrachlorkohlenstoff mit viel und wenig Bodenkörper festgestellt. Es ergab sich nunmehr die gewünschte Übereinstimmung, die aus folgender Tabelle hervorgeht:

Tabelle 2.

Löslichkeit der durch Umkristallisation aus Äther gereinigten Palmitinsäure bei 0° in Tetrachlorkohlenstoff bei viel und wenig Bodenkörper.

Bei Zimmertemperatur		Bei 0°		
L	g	L	g	g in 100 g L
40 g	0·25	5·6732	0·0268	0·472 %
40 g	0·75	4·4590	0·0210	0·471 %

Um einen Begriff zu geben, wie die fast ebenso leicht ausführbare Bestimmung der Lösungstemperatur der Schmelzpunktsbestimmung überlegen ist, sei die in der folgenden Tabelle gegebene Versuchsreihe zusammengestellt, bei der zu der gereinigten Palmitinsäure versuchsweise Laurinsäure zugegeben wurde und von jeder der Mischungen mehrere Bestimmungen der Schmelzpunkte und der Lösungstemperaturen ausgeführt wurden.

Tabelle 3.

Schmelzpunkte und Lösungstemperaturen von Gemischen von Palmitinsäure und Laurinsäure.

Gehalt an Laurinsäure in	Schmelz-temperatur	Lösungstemperatur von 0·5 g in 40 g *L*
0%	62·7°	10·85°
„	62·6	10·85
„	62·8	10·85
1%	62·6	10·70
„	62·7	10·70
2%	62·5	10·60
„	62·6	10·60
3%	62·6	10·50
„	62·5	10·50
4%	62·4	10·30
„	62·5	10·30

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass die Lösungstemperatur auf $^1/_{10}{}^0$ mit grösster Genauigkeit angegeben werden kann, während es nicht möglich ist, mit ebensolcher Genauigkeit den Schmelzpunkt eines Gemisches mittels der üblichen Schmelzpunktsbestimmung anzugeben. Vor allem muss der Unterschied beachtet werden, dass man es bei der Bestimmung des Schmelzpunktes eines Gemisches mit einem Schmelzintervall zu tun hat, während die Lösungstemperatur eindeutig bestimmt ist. Man sieht, dass erst bei einem Laurinsäurezusatz von 4% der Schmelzpunkt merklich erniedrigt wird, während 1% Laurinsäure in der Palmitinsäure durch die Bestimmung der Lösungstemperatur mit Bestimmtheit angegeben werden kann.

B. Über die Löslichkeitsbeeinflussung der Palmitinsäure durch Laurinsäure.

1. Da die Löslichkeit der Palmitinsäure je nach ihrer Vorbehandlung[1]) verschieden war, war es nicht ratsam, die Abhängigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung von der Konzentration der beeinflussenden Säure in verschiedenen Lösungen vorzunehmen. Es erschien vielmehr zweckmässig, in ein und derselben Lösung von Palmitinsäure in Tetrachlorkohlenstoff die Konzentration der beeinflussendon Säure zu verändern. Die gleiche Versuchsanordnung, die zur Bestimmung der Löslichkeit der Palmitinsäure diente, ermöglichte es, in einem durchgehenden Versuche diese Abhängigkeit in derselben Lösung von Palmitinsäure in Tetrachlorkohlenstoff festzustellen. Hierzu wurde die beeinflussende Säure in einer

[1]) Näheres vergl. G. Poscheck a. a. O.

Lösung in Tetrachlorkohlenstoff durch den seitlichen Stutzen des Bestimmungsrohres mittels eines Pyknometers zuzugeben.

Die Versuche wurden nun folgendermassen ausgeführt: Mittels eines mit Tetrachlorkohlenstoff gefüllten und gewogenen Pyknometers, das mit zwei angeschliffenen Glasstopfen verschlossen war, wurde das Bestimmungsrohr gefüllt und aus der Differenz des nun wieder gewogenen Pyknometers die Menge des eingefüllten Tetrachlorkohlenstoffes berechnet. Darauf wurde Palmitinsäure in grossem Überschuss zugefügt und mittels des Beckmannrührers gelöst. Nach erfolgter Lösung wurde zwischen das Bestimmungsrohr und das Dewarsche Gefäss feinzerhacktes Eis eingefüllt. Durch die Temperaturerniedrigung fror die überschüssige Palmitinsäure aus. Das Thermometer zeigte bald eine konstante Temperatur von 0·1°. Zur Bestimmung der Löslichkeit wurden nunmehr in ein kleineres tariertes Wägegläschen zirka 2 g der Lösung abgelassen und ebenso in ein grösseres zirka 6 g der Lösung, und beide Flüssigkeitsmengen genau gewogen. Im letzteren wurde die Löslichkeit bestimmt. Das vorherige Ablassen von zirka 2 g der Lösung hat den Zweck, einer Ungenauigkeit der Löslichkeitsbestimmung vorzubeugen, die dadurch bedingt ist, dass sich in dem kapillaren Ausflussrohr eine ungesättigte Lösung befindet, weil hier eine Durchmischung kaum erfolgen kann. Nachdem auf diese Weise die Löslichkeit der Palmitinsäure bestimmt war, wurde mittels eines Pyknometers, das eine Lösung der beeinflussenden Substanz in vorher bestimmter Konzentration enthielt, die beeinflussende Substanz zugegeben und die Löslichkeit des Fettsäuregemisches wieder bestimmt, und zwar genau so, wie bei der Löslichkeitsbestimmung der reinen Palmitinsäure.

Was die Art der Berechnung der Mengen Palmitinsäure, die durch die beeinflussende Säure in Lösung gegangen war, anlangt, so sei hierfür auf die Dissertation des einen von uns[1]) verwiesen.

Tabelle 4.

Löslichkeit der Palmitinsäure bei 0° in Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von Laurinsäure.

c	R	$\frac{100 . R}{c}$	k	L
5·9927	0·0327	0·5457	0·000	0·5457
5.2382	0·1044	1·993	0·984	1·0080
5·8920	0·2012	3·415	2·150	1·2644
3·2731	0·1578	4·821	3·312	1·5093
4·0588	0·2444	6·022	4·296	1·7260
4·8418	0·3400	7·022	5·214	1·8111
4·6615	0·3579	7·678	5·821	1·8579

[1]) Vgl. G. Pescheck, Dissertation. Leipzig 1918.

Versuche, welche in der vorgeschilderten Weise mit Palmitinsäure als beeinflusster Säure und Laurinsäure als beeinflussender Säure ausgeführt wurden, ergaben Werte, die in vorstehender Tabelle zusammengestellt sind.

Die Löslichkeitsbeeinflussung, die die Palmitinsäure durch Laurinsäure erfährt, bezogen auf die Löslichkeit der Palmitinsäure selbst, zeigt die folgende Zusammenstellung:

Tabelle 5.

Löslichkeitsbeeinflussung der Palmitinsäure in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der beeinflussenden Laurinsäure.

g Laurinsäure in 100 g Lösung	Relative Löslichkeitserhöhung in %
0·984	84·7
2·150	131·7
3·312	176·6
4·296	216·3
5·214	231·9
5·821	240·3

Die relative Löslichkeitserhöhung nimmt also Werte an zwischen 0 und 250%.

Wird dies Ergebnis graphisch dargestellt, und zwar so, dass die Abszissenachse die Konzentration des beeinflussenden Stoffes darstellt,

Fig. 1.

während die Ordinatenachse die relative Löslichkeitserhöhung in % angibt, so liegen die einzelnen Punkte nicht auf einer Geraden, d. h. die relative Löslichkeitserhöhung ist nicht proportional der Konzentration

des beeinflussenden Stoffes; vielmehr liegen die Punkte auf einer nach aussen gekrümmten Kurve. Der Löslichkeitswert der Palmitinsäure strebt also mit wachsender Konzentration einem Grenzwert zu. Innerhalb der Konzentration der Laurinsäure von 0·0 bis 5·821% konnte dieser Grenzwert nicht erreicht werden, während ihn W. Goy[1]) bereits bei 3·5% fand. Dies hängt wohl damit zusammen, dass W. Goy eine höhere Löslichkeit der Palmitinsäure fand, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass der zur Lösung verwandte Tetrachlorkohlenstoff Wasser enthielt.

C. Über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Löslichkeitsbeeinflussung.

1.

Bestimmungen des Molekulargewichts der Essigsäure in Benzol[2]) haben gezeigt, dass Essigsäure in Benzol bimolekular gelöst ist, während sie in den sogenannten dissoziierenden[3]) Lösungsmitteln monomolekular erscheint. Diese Tatsache[4]) kann bekanntlich so erklärt werden, dass die dissoziierenden Lösungsmittel durch Verbindung mit dem gelösten Stoff der Verbindung der Eigenmoleküle untereinander entgegenwirken. Nimmt man an, dass die Löslichkeitsbeeinflussung durch Bildung eines leichtlöslichen Fremdmolekülkomplexes hervorgerufen wird, so war daher zu erwarten, dass solche besonders dissoziierte Lösungsmittel auch der Vereinigung der Fremdmoleküle hindernd entgegenstehen würden, dass also in diesen Lösungsmitteln die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung der Fettsäuren nicht zu erwarten sein würde.

Die Schwierigkeit der Anstellung von Versuchen in verschiedenen Lösungsmitteln lag nun darin, dass ja die Löslichkeit der Fettsäuren für sich allein in den verschiedenen Lösungsmitteln ausserordentlich verschieden ist.

Handversuche über die Löslichkeit der Palmitinsäure in den homologen Alkoholen der Fettreihe ergaben, dass diese Alkohole mit zu-

---

[1]) Loc. cit.

[2]) E. Beckmann, Über die Methode der Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung, Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 737 (1888); Raoult, Loi générale de congélation des dissolvants, Ann. chim. phys. [6] 2, 77 (1884); Hentschel, Zum Raoultschen Erstarrungsgesetz, Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 308 (1888); Nernst, Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln, Zeitschr. f. physik. Chemie 8, 131 (1891).

[3]) E. Beckmann, Bestimmung von Molekulargewichten nach der Siedemethode, Zeitschr. f. physik. Chemie 6, 471 (1890).

[4]) Ebenda, S. 470.

nehmender Kohlenstoffkette zunehmendes Lösungsvermögen für die Fettsäuren zeigen. Die Löslichkeit wurde bestimmt für Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Amylalkohol. Der Äthylalkohol löst bei 0° fast ebensoviel wie Tetrachlorkohlenstoff, wenn man die Menge der gelösten Säure auf das Volumen des Lösungsmittels bezieht und nicht, wie bisher, auf das Gewicht. Hier sind also die Versuche über den Einfluss des Lösungsmittels ohne weiteres vergleichbar.

Es ergab sich, dass die Löslichkeitsbeeinflussung, welche Palmitinsäure in diesem Lösungsmittel durch Laurinsäure erfährt, nur den 15. Teil derjenigen in Tetrachlorkohlenstoff beträgt. Dieser Befund entspricht der oben gemachten Annahme, da ja der Äthylalkohol zu den dissoziierenden Lösungsmitteln zu rechnen ist.

Da jedoch, wie schon erwähnt, die Löslichkeit der Palmitinsäure für verschiedene Lösungsmittel bei 0° eine ganz verschiedene ist (ganz abgesehen davon, dass Stoffe wie Benzol, deren Wirkung zu bestimmen von grosser Wichtigkeit war, einen Schmelzpunkt oberhalb von 0° haben), wurde dieser Weg zur Bestimmung des Einflusses des Lösungsmittels verlassen.

2.

Als geeignet zur Untersuchung dieser Zusammenhänge erschien das Nernstsche Verteilungsgesetz[1]). Dieses Gesetz besagt: Ein Stoff verteilt sich bei gleicher Temperatur in zwei sich nur begrenzt lösenden Lösungsmitteln so, dass der Quotient der Konzentrationen in beiden Flüssigkeiten konstant ist, wenn der molekulare Zustand des gelösten Stoffes in beiden Lösungsmitteln der gleiche ist. Ist der Zustand in dem einen Lösungsmittel monomolekular, in dem anderen dagegen bi-, tri-, tetramolekular, so ist der Quotient aus der Konzentration im ersten Lösungsmittel und der Quadrat-, Kubikwurzel aus der Konzentration in dem anderen Lösungsmittel konstant.

Auf Grund dieses Gesetzes war es nun möglich, gleiche Bedingungen zu schaffen für alle Versuche, bei denen festgestellt werden sollte, inwieweit das Bestreben zur Vereinigung:

a) des Lösungsmittels mit dem gelösten Stoff,

b) der beiden gelösten Stoffe untereinander vom Lösungsmittel abhängig ist.

3.

Zur Untersuchung wurden zwei Fettsäuren herangezogen, von denen die eine nur im organischen Lösungsmittel löslich ist, während die an-

[1]) W. Nernst, Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln, Zeitschr. f. physik. Chemie 8, 110 (1891).

dere sich in organischem Lösungsmittel und im Wasser verteilt: Laurinsäure und Essigsäure (Laurinsäure ist, wie durch eine Reihe von Versuchen festgestellt wurde, in Wasser, selbst in essigsäurehaltigem, innerhalb der analytischen Grenzen unlöslich).

So konnte die Untersuchung in der Weise ausgeführt werden, dass die Azidität wässeriger Essigsäurelösung nach Schütteln mit organischem Lösungsmittel ohne Laurinsäure einerseits und mit Laurinsäure andererseits gemessen wurde. Nahm die Azidität der wässerigen Essigsäurelösung nach dem Zusatz von Laurinsäure ab, so hatte eine Vereinigung der Essigsäure und der Laurinsäure im organischen Lösungsmittel stattgefunden, während im anderen Falle, d. h. wenn die Azidität die gleiche geblieben war, die Laurinsäure an das organische Lösungsmittel gebunden war, und so auf die Essigsäure keine Einwirkung mehr ausüben konnte.

Zu den Versuchen wurde zunächst der molekulare Zustand der Essigsäure im organischen Lösungsmittel festgestellt. Die nachfolgende Tabelle 7 ergibt den Verteilungskoeffizienten von Essigsäure zwischen Wasser und organischem Lösungsmittel bei 25°. Auf Grund dieser Tabelle berechnete sich die Azidität einer wässerigen Essigsäurelösung, die sie nach Schütteln mit organischem Lösungsmittel haben musste, wenn der molekulare Zustand der Essigsäure im organischen Lösungsmittel mono-, bi-, trimolekular war. Ein Vergleich zwischen dieser berechneten und tatsächlich gefundenen Azidität ergab dann den molekularen Zustand der Essigsäure im organischen Lösungsmittel.

Die Messung selbst wurde in der folgenden Weise ausgeführt: Je 5 ccm wässeriger Essigsäurelösung von bestimmter Azidität (die Azidität wurde während einzelner Messungen wiederholt kontrolliert und konstant gefunden), wurden mit je 50 ccm organischem Lösungsmittel in einem besonderen Gefäss geschüttelt. Anfänglich wurden als Schüttelgefässe 2·5 cm weite Glasröhren verwandt, die mit einem eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen waren. Der Glasstopfen wurde mit einer festanliegenden Gummihaube festgehalten. Es ergaben sich jedoch Differenzen bei den Versuchen, die darauf zurückzuführen waren, dass die Abdichtung nicht ausreichte. Auch durch eine blosse Geruchsprüfung konnte man erkennen, dass sowohl Essigsäure, wie auch organisches Lösungsmittel durch den Glasschliff hindurchtrat. Aus diesem Grunde wurden als Schüttelgefässe besonders geformte Glasröhren verwandt, die vor dem Schütteln zugeschmolzen wurden, wodurch die Gefahr des Auslaufens völlig beseitigt war.

Die Form des Schüttelgefässes war die folgende: Ein Glasrohr von

2·5 cm lichter Weite und etwa 8 cm Länge, das also 45 ccm fasste, war an der einen Öffnung durch ein Glasrohr von etwa 3 cm Länge und 1·5 cm Breite abgeschlossen. Ein gleiches Glasrohr war an der anderen Öffnung angebracht, nur mit dem Unterschied, dass an dieses noch ein 12 cm langes Glasrohr angeschmolzen war, welches zugeschmolzen wurde, sobald das Schüttelgefäss mit den Reaktionskomponenten beschickt war. Die beiden engeren Glasröhren hatten den Zweck, das Abpipettieren kleiner Mengen der wässerigen Essigsäurelösung zu ermöglichen, und zwar musste bei der Gestaltung der Schüttelgefässe darauf Rücksicht genommen werden, dass man es mit Lösungsmitteln zu tun hatte, die teils spezifisch leichter, teils schwerer waren als Wasser. Zur Aziditätsbestimmung gelangte jedesmal 1 ccm der wässerigen Essigsäurelösung, der dem verengerten Teil des Schüttelgefässes mittels einer 1 ccm-Pipette entnommen wurde, nachdem die zugeschmolzene Spitze abgesprengt war.

Nachdem dieser eine Kubikzentimeter mit Wasser verdünnt war, wurde er mit einer ca. $^1|_5$-norm. Natriumhydroxydlösung titriert, wobei Phenolphtalein als Indikator angewandt wurde.

War das Schüttelgefäss mit den Reaktionskomponenten, 50 cm organischer Lösungsmittel + 5 ccm wässerige Essigsäurelösung, beschickt und zugeschmolzen, so wurde es in einem Thermostaten geschüttelt.

Bezüglich des Versuches mit Essigsäureäthylesters sei bemerkt, dass ein Vorversuch über die Verseifung dieses Esters durch Wasser innerhalb der Versuchsdauer gemacht wurde, der negativ ausfiel.

Sämtliche Lösungsmittel wurden in möglichst reinem Zustand verwendet.

Zunächst wurde für die Versuche festgestellt, wie lange die Schüttelgefässe geschüttelt werden mussten, bis sich der Gleichgewichtszustand eingestellt hatte.

Tabelle 6.

Abhängigkeit der Azidität von der Schütteldauer.

Zeit	Azidität eines ccm, angeg. in ccm $^1/_5$-norm. *NaOH*. Vor dem Schütteln	Nach dem Schütteln
		a) ohne Laurinsäure
30 Min.	18·86	14·70
60 „	18·86	14·75
90 „	18·86	14·70
		b) mit Laurinsäure
30 „	18·86	11·40
60 „	18·86	11·40
90 „	18·86	11·40

Die nachfolgende Tabelle 7 wurde aufgestellt zur Feststellung des molaren Zustandes der Essigsäure im organischen Lösungsmittel. Die zweite Spalte der Tabelle gibt die Azidität 1 ccm der verwendeten Essigsäurelösung vor dem Schütteln an, ausgedrückt in ccm ca. $^1/_5$-norm. *NaOH*, die zur Neutralisation erforderlich waren. Wie oben erwähnt, wurde dieser Wert häufig kontrolliert und konstant gefunden. Die dritte Spalte gibt die Azidität der wässerigen Essigsäurelösung nach erfolgtem Schütteln an. Es gelangten dreimal je 1 ccm zur Titration. Nur bei Benzaldehyd war es nicht möglich, mehr als einmal die Essigsäurelösung abzupipettieren, da die Löslichkeit des Wassers in Benzaldehyd bei 25° ziemlich erheblich ist, und durch die Essigsäure noch gesteigert wird. Bei Amylalkohol konnte überhaupt keine Trennungsschicht mehr wahrgenommen werden, vielmehr war hier eine vollkommen homogene Lösung entstanden.

Tabelle 7.

Zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten der Essigsäure zwischen Wasser und einem organischen Lösungsmittel bei 25° C.

Lösungsmittel	Azidität eines ccm, angeg. in ccm $^1/_5$-norm. *NaOH*.	
	Vor dem Schütteln	Nach dem Schütteln
Tetrachlorkohlenstoff	18·86	14·70
	18·86	14·75
	18·86	14·70
Chloroform	18·86	8·40
	18·86	8·40
	18·86	8·40
Schwefelkohlenstoff	18·86	16·88
	18·86	16·90
	18·86	16·90
Petroläther	18·86	16·80
	18·86	16·90
	18·86	16·90
Benzol	18·86	12·80
	18·86	12·80
	18·86	12·80
Toluol	18·86	13·70
	18·86	13·65
	18·86	13·70
Nitrobenzol	18·86	11·30
	18·86	11·30
	18·86	11·35
Äther	18·86	3·35
	18·86	3·30
	18·86	3·30

Lösungsmittel	Azidität eines ccm, angeg. in ccm $^{1}/_{5}$-norm. *NaOH*.	
	Vor dem Schütteln	Nach dem Schütteln
Benzaldehyd	18·86	4·30
Amylalkohol	18·86	—
Essigsäureäthylester	18·86	2·20
	18·86	2·15

Mit Hilfe dieser Tabelle liess sich, wie erwähnt, der molekulare Zustand der Essigsäure im organischen Lösungsmittel bestimmen.

Bezeichnet man nämlich die Konzentration der Essigsäure in 1 ccm Wasser mit a, d. h. befinden sich in 1 ccm a g Essigsäure, und die Konzentration der Essigsäure im organischen Lösungsmittel mit b, ein Wert, der unmittelbar aus der Abnahme der Azidität der wässerigen Essigsäurelösung nach dem Schütteln gefunden werden kann, so gilt nach dem Nernstschen Verteilungsgesetz die Beziehung:

$$\frac{a}{b} = \frac{a_1}{b_1} \tag{I a}$$

für den Fall, dass die Essigsäure monomolekular im organischen Lösungsmittel gelöst ist (denn in Wasser ist sie monomolekular[1]) gelöst, ferner ist die elektrolytische Dissoziation der Essigsäure in Wasser so gering, dass sie hier vernachlässigt werden kann).

$$\frac{a}{\sqrt{b}} = \frac{a_1}{\sqrt{b_1}} \tag{I b}$$

für den Fall, dass sie bimolekular gelöst ist . . . usw.

Schüttelt man nun das organische Lösungsmittel (50 ccm) mit einer wässerigen Essigsäurelösung (5 ccm) von anderer Konzentration als der bisherigen, so ist diese Konzentration gleich:

$$k = 5a_1 + 50b_1, \tag{II}$$

und diese beiden Beziehungen (Ia) resp. (Ib) und (II) ergeben die Azidität, die 1 ccm der Essigsäurelösung von der Konzentration k nach dem Schütteln haben muss, wenn die Essigsäure im organischen Lösungsmittel mono-, bi-, tri-molekular gelöst ist.

Die folgende Tabelle vergleicht die berechneten und gefundenen Aziditäten.

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass die Essigsäure in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Toluol und Nitrobenzol zum grössten Teil bimolekular gelöst ist, während sie in Äther und Benzaldehyd,

---

[1]) W. A. Roth, Gefrierpunktserniedrigung durch Nichtelektrolyte in konzentr. wässerigen Lösungen, Zeitschr. f. physik. Chemie 43, 557 (1903).

Tabelle 8.

Zur Bestimmung des molekularen Zustandes der Essigsäure in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25°.

Lösungsmittel	Molekul.-Zustand	Azidität 1 ccm, angegeb. in ccm $^1/_5$-norm. *NaOH*. Vor d. Schütt.	Nach dem Schütteln berechn.	gefunden
Tetrachlorkohlenstoff	bimolekular	14·25	11·30	11·40
Chloroform	monomolekular	7·24	3·20	3·80
	bimolekular	9·10	5·10	4·70
	trimolekular	10·00	5·20	6·00
Benzol	„	14·25	10·20	10·05
Toluol	„	15·84	11·82	11·80
Nitrobenzol	„	12·13	8·11	7·70
Äther	monomolekular	5·15	0·95	0·95
Benzaldehyd	„	5·19	1·17	1·20

wahrscheinlich infolge von Addition an das Lösungsmittel, monomolekular erscheint.

Für Petroläther und Schwefelkohlenstoff konnte unter der Annahme des mono-, bi-, tri-, tetra- oder pentamolekularen Zustandes der Essigsäure keine annähernde Gleichheit zwischen berechneter und gefundener Azidität festgestellt werden.

4.

Nach diesen Vorversuchen konnten nun mit Hilfe der Kenntnis des Verteilungskoeffizienten und des molekularen Zustandes der Essigsäure in den verschiedenen organischen Lösungsmitteln wässerige Essigsäurelösungen von einer solchen Konzentration hergestellt werden, dass nach Schütteln mit organischen Lösungsmitteln die Konzentration der Essigsäure in den verschiedenen organischen Lösungsmitteln die gleiche war. Wurde nun mit und ohne Laurinsäure geschüttelt, so ergaben sich für alle zur Untersuchung gelangenden Lösungsmittel gleiche Versuchsbedingungen: Gleichviel Laurinsäure wirkte bei gleicher Temperatur auf gleichviel Essigsäure ein.

Aus der Abnahme der Azidität der Essigsäurelösung nach Schütteln mit organischem Lösungsmittel, das Laurinsäure gelöst enthielt, konnte nun umgekehrt die Anzahl Gramme bestimmt werden, die die Laurinsäure addiert hatte.

Das Versuchsergebnis ist in den folgenden Tabellen zusammengefasst:

Tabelle 9.

Abnahme der Azidität von 1 ccm wässeriger Essigsäurelösung durch den Einfluss von Laurinsäure bei 25°.

Lösungsmittel	% Laurinsäure	Azidität 1 ccm, angeg. in ccm $^1/_5$-norm. *NaOH*.		
		Vor d. Schütteln	Nach dem Schütteln ohne Laurinsäure	Nach dem Schütteln mit Laurinsäure
Tetrachlorkohlenstoff	1 %	18·86	14·7	13·4
"	2 %	18·86	14·7	12·7
"	3 %	18·86	14·7	12·15
"	5 %	18·86	14·7	11·4
Chloroform	3 %	9·1	4·7	3·6
Benzol	3 %	14·25	10·05	8·05
Toluol	3 %	15·8	11·7	9·45
Nitrobenzol	3 %	12·1	7·6	6·3
Äther	3 %	5·15	0·95	0·92
Benzaldehyd	3 %	5·2	1·2	1·2
Essigsäureäthylester[1])	5 %	18·86	2·18	2·18

Aus der Abnahme der Azidität der wässerigen Essigsäurelösung ergibt sich nun die Anzahl Gramm Essigsäure, die von der gelösten Laurinsäure addiert wurden.

Tabelle 10.

Addition von Essigsäure an Laurinsäure bei 25° in organischen Lösungsmitteln, die gleich viel Essigsäure gelöst enthalten.

Lösungsmittel	Laurinsäurekonzentration	addierte Essigsäure in g
Tetrachlorkohlenstoff	1 %	0·0365
"	2 %	0·0570
"	3 %	0·0687
"	5 %	0·0885
Chloroform	3 %	0·0975
Benzol	3 %	0·0805
Toluol	3 %	0·0765
Nitrobenzol	3 %	0·0815
Äther	3 %	0·0071
Benzaldehyd	3 %	0·0000
Essigsäureäthylester	5 %	0·0000

5.

Als Ergebnis dieser Versuche ist zu folgern, dass in den Lösungsmitteln, in welchen die Essigsäure bimolekular auftritt, also in Tetra-

[1]) Bei diesem Versuch war die Konzentration der Essigsäure absichtlich grösser als bei den übrigen Lösungsmitteln, um zu bestimmen, ob überhaupt bei Essigsäureäthylester ein Effekt eintreten würde.

chlorkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Toluol, Nitrobenzol auch eine Verschiebung des Verteilungsgleichgewichtes der Essigsäure durch Laurinsäure eintritt, die auf eine Addition der Essigsäure schliessen lässt, dass dagegen in den dissoziierenden Lösungsmitteln, wie Äther, nur noch eine ganz minimale, bei Benzaldehyd und Essigsäureäthylester eine Gleichgewichtsverschiebung überhaupt nicht mehr eintritt. Zwar ist der Grad dieser Beeinflussung auch bei den assoziierenden Lösungsmitteln zu einem gewissen Teile abhängig vom individuellen Charakter des Lösungsmittels (je mehr der Verteilungskoeffizient von Essigsäure zwischen Wasser und organischem Lösungsmittel zugunsten des letzteren verschoben ist, um so stärker ist die Beeinflussung), doch tritt diese Erscheinung fast vollständig zurück hinter dem allgemeinen Charakter des Lösungsmittels.

Als wichtiges Ergebnis ist ferner aus diesen Versuchen zu folgern, dass eine Trennung homologer Fettsäuren durch Umkristallisieren nur in solchen Lösungsmitteln mit Erfolg durchgeführt werden kann, in denen die Fettsäuren monomolekular erscheinen, also in Äther, Äthylalkohol usw., dass dagegen in Lösungsmitteln, in denen die Fettsäuren bimolekular gelöst sind, wie in Benzol usw., eine Trennung eben infolge der Bildung von „Fremdmolekülkomplexen“ unwahrscheinlich ist.

D. Die Löslichkeitsbeeinflussung als Folge einer doppelten Umsetzung nach der Gleichung:

$$(P)_2 + (L)_2 = 2\,(PL).$$

Als Erklärung für die beobachtete Löslichkeitsbeeinflussung war es am wahrscheinlichsten anzunehmen, dass eine Verbindung zwischen den gelösten Fettsäuren eintrat, etwa nach der allgemeinen Gleichung:

$$(P)_2 + (L)_2 = (P_2L_2).$$

Diese Annahme musste sich durch Molekulargewichtsbestimmungen erhärten lassen[1]). Denn da bei der Addition beider Fettsäuren Moleküle verschwinden, insofern die Addition nach dem obigen Schema erfolgt, so musste das Molekulargewicht der Palmitinsäure in einer Lösung von Laurinsäure in Tetrachlorkohlenstoff bedeutend höher ausfallen, als in Tetrachlorkohlenstoff allein. Dies ist nun, wie aus den folgenden Tabellen hervorgeht, nicht der Fall, in denen zunächst die Bestimmung des Molekulargewichtes der Palmitinsäure und der Laurin-

[1]) M. Le Blanc und A. A. Noyes, Über vermehrte Löslichkeit; Anwendung der Gefrierpunktsbestimmungen zur Ermittlung der Vorgänge in Lösung, Zeitschr. f. physik. Chemie 6, 401 (1890).

säure und dann die Bestimmung des Molekulargewichtes der Palmitinsäure in einer Laurinsäurelösung und der Laurinsäure in einer Ölsäurelösung ausgeführt wird, und zwar sowohl auf kryoskopischem wie auf ebullioskopischem Wege. Entgegen den gehegten Erwartungen und im Gegensatz zu den Versuchsergebnissen der Goyschen Untersuchungen trat keine Erniedrigung der Depression bzw. Erhöhung des Molargewichtes ein.

Tabelle 11.

1. Molekulargewicht der Laurinsäure in Tetrachlorkohlenstoff. Gefriermethode.

L	g	g in 100 g *L*	*D*	*M*	Mittel
24·29	0·0379	0·156	0·128	363	342
24·29	0·0340	0·140	0·119	350	
24·29	0·0280	0·115	0·103	333	
24·29	0·0484	0·199	0·182	326	

2. Molekulargewicht der Laurinsäure in Tetrachlorkohlenstoff. Siedemethode.

L	g	g in 100 g *L*	*D*	*M*	Mittel
50·33	0·8236	1·64	0·246	325	336
50·33	0·7298	1·45	0·208	340	
50·33	0·6968	1·38	0·197	343	
51·25	0·8216	1·60	0·218	359	337
51·25	0·8754	1·71	0·259	322	
51·25	0·8786	1·72	0·253	331	

3. Molekulargewicht der Palmitinsäure in Tetrachlorkohlenstoff. Siedemethode.

L	g	g in 100 g *L*	*D*	*M*	Mittel
53·19	0·5102	0·959	0·118	396	401
53·19	0·5102	1·17	0·133	427	
53·19	0·4362	0·820	0·100	400	
53·19	0·4976	0·936	0·120	381	
50·39	0·5563	1·10	0·126	428	396
50·39	0·6674	1·33	0·161	402	
50·39	0·6424	1·28	0·161	386	
50·39	0·5230	1·05	0·137	370	

Zur Versuchsanordnung bei den ebullioskopischen Bestimmungen sei bemerkt, dass die elektrische Heizung angewendet wurde, da hierbei ein Siedeverzug so gut wie ausgeschlossen ist. Als Nullpunkt des Thermometers wurde nicht der Siedepunkt des reinen Lösungsmittels angenommen, sondern der Siedepunkt einer Lösung, die ca. 0·3 g Fettsäure bereits enthielt.

Aus der Tatsache, dass W. Goy[1]) für Palmitinsäure bei kryoskopischen Bestimmungen ein höheres Molekulargewicht fand (450), als

[1]) Loc cit.

hier bei der ebullioskopischen Bestimmung gefunden wurde (400), kann nicht gefolgert werden, dass sich hier der Einfluss der Temperatur geltend gemacht habe, denn es liegt kein Grund vor, dass sich dies bei der Laurinsäure nicht auch hätte zeigen müssen. Die Molekulargewichte der Laurinsäure bei der Gefriermethode und Siedemethode stimmen sowohl miteinander als auch mit den von W. Goy gefundenen überein. Vielmehr sind die Versuchsbedingungen für die kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen der Palmitinsäure in Tetrachlorkohlenstoff zu ungünstig, um fehlerfreie Resultate zu ergeben. Es sei bemerkt, dass die Depression für Palmitinsäure nur ca. 1·5 Hundertstel Grad beträgt, da höchstens 6·5 Zentigramm Palmitinsäure auf 100 g Lösungsmittel gelöst werden durften, ohne dass Entmischung der Lösung eintrat.

Nachdem so die Molekulargewichte der reinen Fettsäuren bestimmt waren, wurde das Molekulargewicht der Palmitinsäure in einer Laurinsäurelösung auf kryoskopischem und auf ebullioskopischem Wege und der Laurinsäure in einer Ölsäurelösung auf kryoskopischem Wege bestimmt.

Tabelle 12.

1. Molekulargewicht der Palmitinsäure in Tetrachlorkohlenstoff, der 0·55% Laurinsäure gelöst enthält. Gefriermethode.

L	g	g in 100 g L	D	M	M im reinen Lös.-M.
22·32	0·0148	0·0663	0·053	372	396
22·32	0·0144	0·0645	0·048	400	
22·32	0·0286	0·128	Lösung zum Teil abgeschieden.		

2. Molekulargewicht der Palmitinsäure in Tetrachlorkohlenstoff, der 2·33% Laurinsäure gelöst enthält. Siedemethode.

L	g	g in 100 g L	D	M	M im reinen Lös.-M.
50·18	0·7082	1·41	0·163	433	428
50·18	0·6764	1·34	0·161	403	402

3. Molekulargewicht der Laurinsäure in Tetrachlorkohlenstoff, der 1·318% Ölsäure gelöst enthält. Gefriermethode.

L	g	g in 100 g L	D	M	M im reinen Lös.-M.
19·61	0·0558	0·0285	0·243	348	342
19·61	0·0845	0·0431	0·400	324	342

Man erkennt aus den vorstehenden Tabellen, dass weder bei den kryoskopischen noch bei den ebullioskopischen Bestimmungen eine nennenswerte Änderung des Molekulargewichtes eintritt.

Dies beweist aber nicht, dass nicht doch durch Verbindung der beiden Säuren die Löslichkeitsbeeinflussung hervorgerufen wird.

Wie man sieht, sind die Moleküle der Fettsäuren in Tetrachlorkohlenstoff komplex. Das Molekulargewicht der Palmitinsäure ist statt 256 ca. 400, das der Laurinsäure statt 200 ca. 340. Also sind die Fettsäuren in Tetrachlorkohlenstoff zum grössten Teil bimolekular. Da aber nach den Versuchen über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Löslichkeitsbeeinflussung diese nur in solchen Lösungsmitteln eintritt, in denen die Fettsäuren bimolekular gelöst sind, und da ferner eine Addition dieser Molekülkomplexe zweier verschiedener Fettsäuren, wie die Molekulargewichtsbestimmungen ergeben haben, nicht eintritt, so kann die Löslichkeitsbeeinflussung nur die Folge einer doppelten Umsetzung der Doppelmoleküle der Fettsäuren sein. Aus zwei Eigenmolekülkomplexen zweier Fettsäuren bilden sich zwei Fremdmolekülkomplexe nach dem Schema:

$$(P)_2 + (L)_2 = 2(PL).$$

Erfolgt die Reaktion der beiden Fettsäuren nach diesem Schema, so ist eine Änderung der Molekülzahl nicht zu erwarten und mithin auch keine Änderung der Depression.

Dieser Fremdmolekülkomplex (PL) ist in den Lösungsmitteln, in denen er gebildet wird, leichter löslich als einer der beiden Eigenmolekülkomplexe.

Es geht übrigens aus den Versuchen die interessante Tatsache hervor, dass die Assoziation der Eigenmoleküle der Fettsäuren von der Temperatur offenbar nicht abhängig ist, denn die ausgeführten kryoskopischen und ebullioskopischen Bestimmungen der Molekulargewichte geben innerhalb des Temperaturintervalles von -24^0 bis $+76^0$ fast die gleichen Werte.

E. Über den Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeitsbeeinflussung.

1.

Die Molekulargewichtsbestimmungen der Fettsäuren hatten ergeben, dass in einer Lösung von Fettsäure in Tetrachlorkohlenstoff die Fettsäure nicht ausschliesslich aus Doppelmolekülen besteht. Vielmehr herrscht zwischen den Doppelmolekülen und den einfachen Molekülen ein Gleichgewicht nach dem Schema:

$$(P)_2 \leftrightarrows 2(P),$$

das, wie die kryoskopischen und ebullioskopischen Messungen in Tetrachlorkohlenstoff zeigten, von der Temperatur so gut wie unabhängig ist. Da nun auch anzunehmen ist, dass zwischen den Eigenmolekül-

komplexen zweier Fettsäuren und dem Fremdmolekülkomplex ein solches Gleichgewicht besteht nach dem Schema:

$$(P)_2 + (L)_2 \rightleftarrows 2\,(PL),$$

so war es interessant zu erfahren, ob auch dieses Dissoziationsgleichgewicht von der Temperatur unabhängig ist.

Die eingehenden Versuche hierüber haben zu keinem völlig eindeutigen Ergebnis geführt. Wir haben aber Grund anzunehmen, dass auch dies Gleichgewicht wenig von der Temperatur abhängig ist. Bez. der Gründe für die Unstimmigkeit der Versuchsergebnisse einerseits und unserer Folgerung andererseits muss auf die erwähnte Dissertation von G. Peschek[1]) verwiesen werden.

F. Über die Beeinflussung der Löslichkeit der Fettsäuren durch andere Verbindungen.

1.

Die Versuche über die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung hatten gezeigt, dass diese Eigenschaft allen Fettsäuren gemeinsam ist.

Es lag daher nahe, diese Eigenschaft mit der allen Fettsäuren gemeinsamen Atomgruppe $-COOH$ in Zusammenhang zu bringen. Diese Anschauung musste vor allem dann an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn auch aromatische Säuren die Löslichkeit der Fettsäuren beeinflussten. Ist aber die Atomgruppe $-COOH$ die Ursache der Erscheinung, so lag es nahe anzunehmen, dass es sich hier um eine Betätigung der Nebenvalenzen des an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffatomes handelt. Dann wäre zu erwarten, dass auch Verbindungen mit der Atomgruppe $=C=O$ und $\equiv C-OH$ eine Löslichkeitsbeeinflussung bewirken könnten.

Es zeigte sich in der Tat, dass die Löslichkeit einer Fettsäure sowohl durch Verbindungen mit der $=COOH$-Gruppe wie auch der $=C=O$ und der $\equiv C-OH$-Gruppe im positiven Sinne beeinflusst wird; und zwar am stärksten durch die $-COOH$-Gruppe, weniger durch die $=C=O$ und am wenigsten durch die $\equiv C-OH$-Gruppe.

2.

Um einen Einblick darüber zu gewinnen, ob auch andere Stoffe als die Fettsäuren die Löslichkeitserhöhung im Gefolge haben oder nicht, wurde nicht die Löslichkeit einer Fettsäure, bzw. die Löslichkeitszunahme durch den Zusatz der beeinflussenden Substanz direkt er-

[1]) Loc. cit.

mittelt. Vielmehr wurde statt der Bestimmung der direkten Löslichkeit die schnellere und ebenso genau ausführbare Bestimmung der Lösungstemperatur angewandt, die, wie schon erwähnt, in engem Zusammenhang mit der Löslichkeit selbst steht.

Diese Versuchsanordnung gestattet aber ausserdem äquimolekulare Mengen der beeinflussenden Substanz mit immer der gleichen Menge Fettsäure zur Reaktion zu bringen.

Die Versuche wurden so ausgeführt, dass zu 15 ccm einer $^1/_{25}$-norm. Lösung von Palmitinsäure in Tetrachlorkohlenstoff soviel von dem beeinflussenden Stoff gegeben wurde, dass von diesem eine $^1/_{50}$-norm. Lösung in Tetrachlorkohlenstoff entstand.

Bei sämtlichen Versuchen wurde die Lösungstemperatur der Palmitinsäurelösung erneut bestimmt. Dabei ergab sich bei sämtlichen Versuchen übereinstimmend 3·65°. Die Lösungstemperatur der beeinflussten Lösung wurde stets zwei- bis dreimal bestimmt, auch hier ergaben sich konstante Werte.

Als beeinflussende Stoffe wurden verwandt: Die Fettsäuren, unter diesen die Ölsäure als Typ einer ungesättigten Fettsäure; ferner aro-

Tabelle 13.

Lösungstemperatur von Palmitinsäurelösung vor und nach Zusatz äquimolekularer Mengen beeinflussender Verbindungen.

Beeinflussende Verbindungen	Mol.-Gewicht	Beeinflussende Menge in g	Lösungstemperatur der Palmitinsäurelösung vor der Beeinflussung	Lösungstemperatur der Palmitinsäurelösung nach der Beeinflussung
Essigsäure	60·01	0·0180	3·65	1·47
Monochloressigsäure	94·5	0·0282	3·65	1·20
Buttersäure	88·1	0·0264	3·65	1·25
Caprinsäure	172·2	0·0517	3·65	1·20
Ölsäure	282·3	0·0846	3·65	1·60
Myristinsäure	228·3	0·0685	3·65	0·30
Laurinsäure	200·2	0·0606	3·65	0·60
Benzoesäure	122·1	0·0366	3·65	1·80
Salizylsäure	138·1	0·0414	3·65	1·40
Zimtsäure	184·1	0·0444	3·65	1·30
Azetaldehyd	44·0	0·0132	3·65	2·40
Äthylalkohol	46·1	0·0138	3·65	3·10
Cholesterin	390·0	0·1170	3·65	3·20
Phenol	94·1	0·0282	3·65	3·00
Hexan	86·1	0·0258	3·65	3·65
Benzol	78·1	0·0471	3·65	4·01
Brombenzol	157·0	0·0234	3·65	3·65
Nitrobenzol	123·1	0·0369	3·65	3·65

matische Säuren, unter diesen die Zimtsäure als Typ einer ungesättigten aromatischen Säure; Azetaldehyd, Alkohole der Fettreihe und der aromatischen Reihe; Hexan als gesättigter Kohlenwasserstoff; endlich Benzol und einige Substitutionsprodukte des Benzols. Als beeinflusste Säure wurde Palmitinsäure gewählt.

3.

Diese Versuche zeigen also, dass die Palmitinsäure in ihrer Löslichkeit am stärksten erhöht wird durch die Fettsäuren, fast ebenso stark durch die aromatischen Säuren, schon weniger durch einen Aldehyd, noch weniger sowohl durch die Alkohole der Fettreihe, als auch der aromatischen Reihe. Dagegen wirken weder gesättigte Kohlenwasserstoffe noch Benzol und dessen Substitutionsprodukte auf die Löslichkeit ein. Aus dem Versuch mit Nitrobenzol geht hervor, dass auch das an Stickstoff gebundene Sauerstoffatom ohne Einfluss ist.

Mit diesen Ergebnissen stehen die Versuche über den Einfluss des Lösungsmittels in vollem Einklang. Denn ist eine Betätigung der Nebenvalenzen des an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffatoms die Ursache der Erscheinung, so muss, wenn der Atomverband des Lösungsmittels selbst ein oder mehrere an Kohlenstoff gebundene Sauerstoffatome enthält, nach dem Massenwirkungsgesetz die Addition der gelösten Stoffe an das Lösungsmittel selbst erfolgen, und der Addition der gelösten Stoffe untereinander entgegenwirken.

Man kann somit das Versuchsergebnis zusammenfassen in den Satz:

Die Löslichkeit einer Fettsäure in assoziierenden Lösungsmitteln wird erhöht durch Stoffe, welche in ihrem Atomverband ein oder mehrere an Kohlenstoff gebundene Sauerstoffatome enthalten, während sie in dissoziierenden Lösungsmitteln unverändert bleibt, insofern deren dissoziierende Wirkung zurückzuführen ist auf die Gegenwart ein oder mehrerer an Kohlenstoff gebundener Sauerstoffatome.

II. Über die gegenseitige Beeinflussung der Fettsäuren in flüssigem und festem Zustand.

Aus dem Vorhergehenden kann gefolgert werden, dass sich Fettsäuren in assoziierenden, indifferenten Lösungsmitteln möglicherweise in der Weise beeinflussen, dass sich aus den Eigenmolekülkomplexen Fremdmolekülkomplexe bilden. Da nun anzunehmen ist, dass die Fettsäuren auch im flüssigen Zustande polymolekular sind, so war auch anzunehmen, dass in binären Gemischen von Fettsäuren gegenseitige Beeinflussung der Eigenmolekülkomplexe stattfinden.

Finden aber solche Beeinflussungen statt, so konnten hierüber Untersuchungen über das Verhalten binärer Fettsäuregemische in bezug auf das Mischungsgesetz Auskunft geben.

Das Mischungsgesetz besagt, dass die physikalischen Eigenschaften eines binären Gemisches mit Rücksicht auf ihre Komponenten im allgemeinen additiv sind für den Fall, dass keinerlei wechselseitige Beeinflussung eintritt. Bezeichnet X die in Frage kommende molekulare Eigenschaft des Gemisches, x und x' die entsprechenden molekularen Eigenschaften der Komponenten und n und n' die Molverhältnisse der in Reaktion gebrachten freien Komponenten, so formuliert sich das Mischungsgesetz in der Gleichung

$$X = xn + x'n'$$ [1].

Die graphische Darstellung der physikalischen Eigenschaften binärer Gemische muss also nach dem Mischungsgesetz eine gradlinig verlaufende Kurve ergeben.

Reagieren jedoch die in flüssigem Zustande zusammengebrachten Komponenten miteinander unter Bildung eines neuen Molekülkomplexes, so werden dessen molekulare Eigenschaften von denen der freien Komponenten verschieden sein. Die molekulare Eigenschaft des binären Gemisches wird sich infolgedessen ändern, und die graphische Darstellung wird eine mehr oder weniger gekrümmte Kurve zeigen.

Als solche physikalische Eigenschaften kommen hauptsächlich die Molekularwärme, die Molekularrefraktion, die Dichte, die Viskosität und die Dampfspannung binärer Gemische in Betracht.

Das Verhalten binärer Fettsäuregemische gegenüber dem Mischungsgesetz hinsichtlich der Dichte und des Dampfdruckes und das Schmelzdiagramm der Palmitinsäure und Laurinsäure ist im folgenden untersucht worden.

A. Die Dichten von Fettsäuregemischen.

Zur Bestimmung der Dichten von Fettsäuregemischen dienten Pyknometer von ca. 5 ccm Inhalt. Die Form dieser Pyknometer war die eines Erlenmeyerkölbchens, das durch ein angeschliffenes Glasrohr verschlossen war, durch welches ein Kapillarrohr führte.

Diese Pyknometer wurden mit dem flüssigen Fettsäuregemisch gefüllt, wobei besonders darauf zu achten war, dass keine Luftbläschen in dem Pyknometer zurückblieben. War das Pyknometer gefüllt und

[1]) **Washburn**, Neuere Forschungen über die Hydrate in Lösungen, I. Teil; Jahrb. d. Radioaktivität und Elektronik 5, 536 (1908).

mit dem Glasrohr verschlossen, so wurde es in einen Thermostaten, ein grosses Becherglas, so tief in die Badeflüssigkeit gestellt, dass nur der Rand der Pyknometer über der Wasserfläche stand. Die Temperatur des Thermostaten hielt sich innerhalb eines Zehntel Grades konstant.

Da das Fettsäuregemisch bei etwa 60° in die Pyknometer eingefüllt war, so trat nun im Thermostaten bei 75° eine Ausdehnung der Flüssigkeit ein. Das Fettsäuregemisch trat durch die Kapillare des Verschlussrohres aus und wurde dort mittels Filtrierpapiers sorgfältig entfernt, bis sich das Gleichgewicht zwischen Temperatur und Ausdehnung eingestellt hatte. Nun wurden die Pyknometer aus dem Thermostaten herausgenommen, sorgfältig getrocknet und gewogen, nachdem sie drei Stunden im Exsikkator erkaltet waren.

Der Rauminhalt der Pyknometer wurde durch ihre Gewichtszunahme bestimmt, die sie durch Wasser bei 75° erfahren. Das hierzu verwendete destillierte Wasser wurde vorher mehrere Stunden gekocht zur Entfernung der gelösten Luft, Kohlensäure usw. und dann noch heiss in die Pyknometer eingefüllt.

Bezeichnet a die Gewichtszunahme der Pyknometer durch Wasser von 75°, D_{75^0} die Dichte des Wassers bei 75°, so ist das Volumen der Pyknometer gegeben durch die Gleichung:

$$V = \frac{a}{D_{75^0}}.$$

Bezeichnet b die Gewichtszunahme der Pyknometer durch die Fettsäuren, bzw. Fettsäuregemische, so berechnet sich die Dichte bei 75° nach der Gleichung:

$$D_{75^0} = \frac{b}{V}.$$

Mit Hilfe dieser Versuchsanordnung wurden die Dichten bestimmt für:

Laurinsäure . . . . Stearinsäure.
Palmitinsäure . . . . . . Laurinsäure.
Stearinsäure . . . . Palmitinsäure.

Ebenso wurden die Dichten bestimmt für Essigsäure und Propionsäure und deren Gemische. Nur wurde hier 30° als Versuchstemperatur gewählt.

Das Versuchsergebnis ist in den folgenden Tabellen zusammengefasst, in denen das Verhältnis der beiden Stoffe sowohl in Gewichtsprozenten wie in Molekülprezenten ausgedrückt worden ist. Die Um-

rechnung der Gewichtsprozente in Molekülprozente geschah nach der Gleichung:

$$\frac{\frac{\text{Gewichts-}\%\ \text{A}}{\text{Mol.-Gewicht A}}}{\frac{\text{Gewichts-}\%\ \text{A}}{\text{Mol.-Gewicht A}} + \frac{\text{Gewichts-}\%\ \text{B}}{\text{Mol.-Gewicht B}}} = \text{Molekül-}\%\ \text{A}.$$

Tabelle 1.

Dichten von Stearinsäure und Palmitinsäure und deren Gemischen bei 75°.

Nr.	Gewichts-% Stearinsäure	Gewichts-% Palmitinsäure	Molekül-% Stearinsäure	Molekül-% Palmitinsäure	Dichte
I.	100·00 %	0·00 %	100·00 %	0·00 %	0·8436
1.	73·92	26·08	71·87	28·13	0·8437
2.	54·52	45·48	51·94	48·06	0·8444
3.	39·63	60·37	37·18	62·82	0·8448
II.	0·00	100·00	0·00	100·00	0·8457

2. Dichten von Palmitinsäure-Stearinsäure-Gemischen bei 75°.

Fig. 2.

3. Dichten von Palmitinsäure-Laurinsäure-Gemischen bei 75°.

Fig. 3.

Tabelle 2.

Dichten von Palmitinsäure und Laurinsäure und deren Gemischen bei 75°.

Nr.	Gewichts-% Palmitinsäure	Gewichts-% Laurinsäure	Molekül-% Palmitinsäure	Molekül-% Laurinsäure	Dichte
I.	100·00%	0·00%	100·00%	0·00%	0·8457
1.	85·08	14·92	81·67	18·33	0·8468
2.	72·12	27·88	66·90	33·10	0·8477
3.	59·36	40·64	53·30	46·70	0·8484
4.	45·72	54·28	39·69	60·31	0·8493
5.	40·16	59·84	34·40	65·60	0·8497
6.	27·17	72·83	22·57	77·43	0·8507
7.	15·53	84·47	12·56	87·44	0·8514
II.	0·00	100·00	0·00	100·00	0·8527

4. Dichten von Laurinsäure-Stearinsäure-Gemischen bei 75°.

Fig. 4.

Tabelle 3.

Dichten von Laurinsäure und Stearinsäure und deren Gemischen bei 75°.

Nr.	Gewichts-% Laurinsäure	Gewichts-% Stearinsäure	Molekül-% Laurinsäure	Molekül-% Stearinsäure	Dichte
I.	100·00%	0·00%	100·00%	0·00%	0·8527
1.	84·19	15·81	88·32	11·68	0·8510
2.	65·96	34·04	73·35	26·65	0·8494
3.	51·37	48·63	60·00	40·00	0·8481
4.	38·73	61·27	47·30	52·70	0·8470
5.	25·14	74·86	32·29	67·71	0·8455
II.	0·00	100·00	0·00	100·00	0·8436

Tabelle 4.

Dichten von Propionsäure und Essigsäure und deren Gemischen bei 30°.

Nr.	Gewichts-%		Molekül-%		Dichte
	Propionsäure	Essigsäure	Propionsäure	Essigsäure	
I.	100·00 %	0·00 %	100·00 %	0·00 %	0·9832
1.	76·96	23·04	73·03	26·97	0·9946
2.	50·59	49·41	45·36	54·64	1·0124
3.	35·38	64·62	30·74	69·26	1·0202
4.	21·22	78·78	17·93	82·07	1·0256
II.	0·00	100·00	0·00	100·00	1·0461

5. Dichten von Essigsäure-Propionsäure-Gemischen bei 30°.

Fig. 5.

Die graphische Darstellung dieser Versuchsergebnisse (siehe S. 553 bis 555) zeigt, dass die Dichten der Gemische der Fettsäuren von der Geraden abweichen, sie sind geringer als die Mischungsregel ergibt; es tritt also eine Volumenausdehnung ein.

Bei fast allen binären Fettsäuregemischen ist die Abweichung vom Normalwert am stärksten bei einer Zusammensetzung aus je 1 Mol jeder Fettsäure.

B. Die Dampfspannungen von Fettsäuregemischen.

Weiterhin wurden noch die Dampfspannungen von Essigsäure und Propionsäure und deren Gemischen herangezogen zur Untersuchung, ob der molekulare Zustand dieser Fettsäuren Änderungen erleidet, die auf eine Verbindung der Komponenten im binären Gemisch schliessen lässt.

Das Prinzip der Bestimmung des Dampfdruckes der Fettsäuren bzw. der Fettsäuregemische war das folgende: Die Dampfspannung einer Flüssigkeit kann gemessen werden durch die Menge, welche in einer

gewissen Zeit bei einer gemessenen Temperatur mit einem hindurch geleiteten Luftstrom verdampft, vorausgesetzt, dass der Luftstrom so langsam erfolgt, dass immer das Sättigungsgleichgewicht zwischen Flüssigkeit Luft und Flüssigkeitsdampf besteht.

Bei diesen Versuchsbedingungen ist der Barometerdruck gleich der Summe der beiden Partialdrucke des Gemisches Fettsäuredampf + Luft:

$$B = p + P, \qquad \text{(I)}$$

worin p den Partialdruck der Fettsäure und P den der Luft bedeutet.

Nach den Gasgesetzen aber einschliesslich dessen von Dalton ist:

$$p.v = nRT; \; PV = NRT,$$

und man erhält für das Verhältnis der beiden Drucke:

$$\frac{p}{P} = \frac{n}{N}. \qquad \text{(II)}$$

Aus Gleichung (I) und (II) ergibt sich nun ohne weiteres:

$$p = \frac{Bn}{(N+n)}, \qquad \text{(III)}$$

d. h. der Dampfdruck der Fettsäure ist proportional dem Barometerdruck multipliziert mit der Anzahl der Moleküle der Fettsäure, dividiert durch die gesamten Moleküle Luft + Fettsäure.

Die Ausführung der Bestimmung geschah nun so: In einem Glaszylinder, der als Wasserbad diente, befand sich eine Bürette, deren Inhalt durch mehrmalige Eichung mittels Auswiegens des Wasserinhaltes zwischen zwei Marken bei 18° zu 2130 ccm ermittelt war. In diese Bürette wurde langsam Luft angesaugt, welche zwei Waschflaschen mit Kalilauge und Wasser zu passieren hatte, so dass die eingesaugte Luft von Kohlensäure befreit und mit Wasserdampf gesättigt war. War nun die Bürette mit Luft gefüllt, so wurde durch Umstellung eines Dreiweghahnes und Einlassen von Wasser in die Bürette diese Luft in langsamem Strom, der durch einen Blasenzähler kontrolliert und durch einen Präzisionsglashahn reguliert wurde, durch 8 Waschflaschen, die etwa 10 cm hoch waren, geleitet, nachdem sie vorher zur Trocknung 2 Chlorkalziumrohre passiert hatte.

Das Einleitungsrohr dieser Waschflaschen, das am unteren Ende in einer nach oben gebogenen Spitze auslief, führte in ein Schlangenrohr, das am unteren Ende offen fast bis auf den Boden der Waschflasche reichte, so dass eine Kommunikation der Flüssigkeit in dem Schlangenrohr und der Waschflasche stattfinden konnte. Auf diese Weise blieb die Luft so lange mit der Flüssigkeit in dem Schlangenrohr in Berührung, bis Sättigung eingetreten war.

Diese 8 Waschflaschen enthielten der Reihe nach: Fettsäure, Fettsäure, Kalilauge, konz. Schwefelsäure; Fettsäure, Fettsäure, Kalilauge, konz. Schwefelsäure.

Der Gewichtsverlust der ersten Waschflasche ergab die Menge der verdampften Fettsäure. Zur Kontrolle, ob eine völlige Sättigung eingetreten war, wurde die mit Fettsäuredampf gesättigte Luft nochmals durch Fettsäure in der zweiten Waschflasche geleitet. Das Gewicht dieser Waschflasche musste vor und nach dem Versuch das gleiche geblieben sein, wenn das Sättigungsgleichgewicht eingetreten war. Tatsächlich betrug der Gewichtsverlust dieses Kontrollgefässes im allgemeinen kaum mehr als 1 mg.

In der dritten Waschflasche wurde die verdampfte Fettsäure von Kalilauge absorbiert und der Wasserdampf der Kalilauge wurde in der 4. Waschflasche von konz. Schwefelsäure aufgenommen. Die so wieder getrocknete und von Fettsäuredampf befreite Luft passierte nun aufs neue eine Waschflasche mit Fettsäure usw.

Die Waschflaschen waren untereinander durch Glasschliffe verbunden, die durch eine Gummilösung abgedichtet waren. Ausserdem aber wurden die Schliffe noch durch Messingfedern gehalten, um einer eventuellen Lösung der Schliffe vorzubeugen. Sämtliche Waschflaschen befanden sich während der Versuche in einem grossen Thermostaten, der die Temperatur bei 35° innerhalb $^1/_{10}$° konstant hielt.

Die Berechnung der für die Formel $p = \frac{Bn}{N+n}$ nötigen Anzahl Luftmoleküle leitet sich, wie erwähnt, ebenfalls aus den Gasgesetzen her nach der Gleichung:

$$N = \frac{P.V}{R.T}. \qquad \text{(IV)}$$

Für den Dampfdruck P der Luft musste natürlich vom Barometerstand der der Temperatur t der Luft entsprechende Dampfdruck des Wassers π abgezogen werden. Die Grösse R wurde nach Nernst[1]) zu 62396 ccm × mm Hg berechnet. Es ergibt sich somit für:

$$N = \frac{(B - \pi_t).2130}{62396.(273 + t)}, \qquad \text{(V)}$$

worin t die Temperatur der Luft und π_t den Dampfdruck des Wassers bei t^0 bedeutet.

Aus Gleichung (III) aber folgt für n:

$$n = \frac{p.N}{(B - p)}. \qquad \text{(VI)}$$

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 1 (1906).

Ebenso ist aber n gleich:

$$n = \frac{B . V_{t_1 B}}{62396 . (273 + t)}, \tag{VII}$$

worin $V_{t_1 B}$ das Volumen bei der Temperatur t_1 und dem Barometerdruck B bedeutet.

Gleichung (VI) und (VII) ergeben somit für $V_{t_1 B}$:

$$V_{t_1 B} = \frac{62396 . (273 + t_1) . p . N}{B . (B - p)}. \tag{VIII}$$

Es nimmt aber 1 Mol eines monomolekularen Gases bei 0° und 760 mm 22400 ccm ein. Ist nun ein Stoff zu x°/₀ bimolekular, so ist das Volumen eines Mols:

$$= \frac{11200 . x}{100} + \frac{22400 (100 - x)}{100} \text{ ccm}.$$

Das Volumen eines zu x°/₀ bimolekularen Gases bei der Temperatur t_1 und bei B mm Hg ist also gleich:

$$V_{t_1 B} = \frac{(22400 - 112 x) . 760 . (273 + t_1)}{273 . B} \tag{IX}$$

und a g Essigsäure nehmen also bei der Temperatur t_1 und bei B mm Hg das Volumen ein:

$$V_{t_1 B} = \frac{(22400 - 112 x) . (273 + t_1) . 760 . a}{273 . B . 60{\cdot}03}. \tag{X}$$

Substituiert man in der Gleichung (VIII) für N den Wert $\frac{(B - \pi_t) . 2130}{62396 . (273 + t)}$, so ergeben die Gleichungen (VIII) und (X), in der nur noch der Wert von a unbekannt ist, eine Gleichung für x:

$$\frac{p . (B - \pi_t) . 2130}{B - p} = \frac{(22400 - 112 x)(273 + t) a . 760}{273 . 60{\cdot}03}. \tag{XI}$$

$$x = \frac{22400 - \dfrac{273 . 60{\cdot}03 . p . (B - \pi_t) . 2130}{(273 + t) 760 . (B - p) . a}}{112}. \tag{XII}$$

Der Wert des Assoziationsgrades für Propionsäure ergibt sich analog nach derselben Gleichung, wenn man für 60·03 das Molekulargewicht der Propionsäure und für a die Grösse a_1 setzt.

Die Werte der Grössen a und a_1 folgten nun aus der Gewichtsabnahme der Waschflaschen, welche einmal Essigsäure und einmal Propionsäure enthielten.

Versuch I.

Barometer: 759·5 mm. Luftwasserbad (t): 18·15°. Thermostat: 35·0°.
Versuchsdauer: 4½ Stunden. Anzahl der Luftmoleküle: 0·08722.
Spezifisches Gewicht der Schwefelsäure: 1·838 bei 19°.
„ „ „ Kalilauge: 1·374 „ 19°.

Für Essigsäure:

Waschflasche I (Fettsäure):	— 0·3280 g
„ II „	— 0·0010 „
Summe:	— 0·3290 g
„ III (Kalilauge):	+ 0·3206 g
„ IV (Schwefelsäure):	+ 0·0080 „
Summe:	+ 0·3286 g

Für Propionsäure:

Waschflasche I (Fettsäure):	— 0·0932 g
„ II „	— 0·0004 „
Summe:	— 0·0936 g
„ III (Kalilauge):	+ 0·0558 g
„ IV (Schwefelsäure):	+ 0·0364 „
Summe:	+ 0·0922 g

Der Dampfdruck der Essigsäure bei 35° ist 26·6 mm[1]); der der Propionsäure ist 8·1 mm[2]). Setzt man diese Grössen und den gefundenen Gewichtsverlust a der Waschflaschen in die Gleichung (XII) ein, so ergibt sich x für Essigsäure = 84·41%, und x für Propionsäure = 51·14%, d. h. in Dampfform bei 35° ist

Essigsäure zu 84·41%,
Propionsäure zu 51·14%

bimolekular. Der Dampf dieser Fettsäuren besteht also aus einem Gemisch von einfachen und Doppelmolekülen. Nimmt man an, dass in diesem Gemisch auf ein einfaches Molekül y Doppelmoleküle kommen, so ergibt das Massenwirkungsgesetz die Assoziationskonstante nach der Gleichung:

$$K = \frac{y(y+1)}{1^2}. \qquad \text{(XIII)}$$

Die Konstante für Essigsäure beträgt somit 34·73; die für Propionsäure 2·143.

Nach der Mischungsregel nun ist der Partialdruck einer Molekül-

---

[1]) Georg V. A. Kahlbaum, Studien über Dampfspannkraftmessungen, I. Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 35 (1894).

[2]) G. C. Schmidt, Untersuchungen über die Dampfdrucke homologer Verbindungen. Zeitschr. f. physik. Chemie **7**, 453 (1891).

gattung über dem Gemisch proportional dem Molenbruch dieser Molekülgattung[1]). Unter dem Molenbruch sei verstanden: Molekülzahl der einen Flüssigkeit dividiert durch die gesamte Molekülzahl des Gemisches.

Die Partialspannung einer teilweise polymerisierten Flüssigkeit ist aber gleich[2]):

$$p_1 = \frac{(y+1).p}{2K.(v+2)} \cdot \left[\sqrt{4Kv(v+2)+(v+1)^2} - (v+1)\right], \quad \text{(XIV)}$$

wobei y die Anzahl der Doppelmoleküle bezeichnet, die auf ein einfaches Molekül kommen, p den Druck der freien Komponente, K die Assoziationskonstante und v die Konzentration bedeutet.

Für Gemische beider Fettsäuren von bekannter Konzentration liess sich auf Grund dieser Formel die Partialspannung berechnen, und somit auch der Gewichtsverlust, den die Waschflaschen mit den Fettsäuregemischen beim Durchleiten einer bestimmten Menge Luft erleiden mussten.

Die folgenden Versuche zeigen, dass der tatsächlich eintretende Verlust stark hinter dem berechneten zurückbleibt. Gleichzeitig aber zeigt der Gewichtsverlust der zweiten Waschflasche, dass in allen Fällen das Sättigungsgleichgewicht zwischen Luft und Fettsäuredampf erreicht war. Die Totalspannung der Gemische ist also kleiner, als die Mischungsregel ergibt. Ein Vergleich des Gewichtsverlustes der beiden Waschflaschen mit dem Fettsäuregemisch und der Gewichtszunahme der beiden Waschflaschen mit Schwefelsäure und Kalilauge zeigt eine gute Übereinstimmung. Die sich ergebende Differenz zwischen gefundener und berechneter Gewichtsabnahme kann also nur auf eine Änderung des molekularen Zustandes der Komponenten im binären Gemisch zurückgeführt werden.

Versuch II.

Barometer: 761 mm. Luftwasserbad: 18·45°. Thermostat: 35°.
Versuchsdauer: 4 Stunden. Anzahl der Luftmoleküle: 0·08727.
Spezifisches Gewicht der Schwefelsäure: 1·838 bei 19°.
„ „ „ Kalilauge: 1·374 „ 19°.

1. Gemisch.

89·07 % Essigsäure (v = 10·06).	10·93 % Propionsäure (v = 0·09946).
Berechneter Dampfdruck: 24·29.	Berechneter Dampfdruck: 1·165.
Berechneter Gewichtsverlust an Essigsäure: 0·2990 g.	Berechneter Gewichtsverlust an Propionsäure: 0·0133 g.

Berechneter Gesamtgewichtsverlust: 0·3123 g.

[1]) F. Dolezalek, Theorie der binären Gemische und konzentrierten Mischungen. Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 729 (1908).

[2]) Loc. cit.

Gefundener Gewichtsverlust:

Waschflasche I	(Fettsäure):	— 0·2942 g
„ II	„	— 0·0022 „
	Summe:	— 0·2964 g
„ III	(Kalilauge):	+ 0·2596 g
„ IV	(Schwefelsäure)	+ 0·0360 „
	Summe:	+ 0·2956 g

Gefundene Differenz: 0·3123 g
— 0·2964 „
0·0159 g

Versuch II.

Barometer: 761 mm. Luftwasserbad: 18·45°. Thermostat: 35°.
Versuchsdauer: 4 Stunden. Anzahl der Luftmoleküle: 0·08727.
Spezifisches Gewicht der Schwefelsäure: 1·838 bei 19°.
„ „ „ Kalilauge: 1·374 „ 19°.

2. Gemisch.

6·076% Essigsäure (v = 0·0798).
Berechneter Dampfdruck: 4·537.
Berechneter Gewichtsverlust an Essigsäure: 0·0544 g.

93·924% Propionsäure (v = 12·53).
Berechneter Dampfdruck: 7·516.
Berechneter Gewichtsverlust an Propionsäure: 0·0867.

Berechneter Gesamtgewichtsverlust: 0·1411 g

Gefundener Gewichtsverlust:

Waschflasche I	(Fettsäure):	— 0·0982 g
„ II	„	— 0·0002 „
	Summe:	— 0·0984 g
„ III	(Kalilauge):	+ 0·0626 g
„ IV	(Schwefelsäure):	+ 0·0358 „
	Summe:	+ 0·0984 g

Gefundene Differenz: 0·1411 g
— 0·0984 „
0·0427 g

Versuch III.

Barometer: 758 mm. Luftwasserbad: 19·8°. Thermostat: 35°.
Versuchsdauer: $3^3/_4$ Stunden. Anzahl der Luftmoleküle: 0·086356.
Spezifisches Gewicht der Schwefelsäure: 1·838 bei 19°.
„ „ „ Kalilauge: 1·374 „ 19°.

3. Gemisch.

16·98% Essigsäure (v = 0·2522).
Berechneter Dampfdruck: 8·419.
Berechneter Gewichtsverlust an Essigsäure: 0·1011 g.

83·02% Propionsäure (v = 3·965).
Berechneter Dampfdruck: 6·557.
Berechneter Gewichtsverlust an Propionsäure: 0·0753 g.

Berechneter Gesamtgewichtsverlust: 0·1764 g

Gefundener Gewichtsverlust:

Waschflasche I (Fettsäure):		— 0·1286 g
„ II „		0·0000 „
	Summe:	— 0·1286 g
„ III (Kalilauge):		+ 0·0916 g
„ IV (Schwefelsäure):		+ 0·0354 „
	Summe:	+ 0·1270 g

Gefundene Differenz: 0·1764 g
— 0·1286 „
0·0478 g

Versuch III.

Barometer: 758 mm. Luftwasserbad: 19·8°. Thermostat: 35°.
Versuchsdauer: 3¾ Stunden. Anzahl der Luftmoleküle: 0·086356.
Spezifisches Gewicht der Schwefelsäure: 1·838 bei 19°.
„ „ „ Kalilauge: 1·374 „ 19°.

4. Gemisch.

76·97 % Essigsäure ($v = 4{\cdot}122$).
Berechneter Dampfdruck: 21·79.
Berechneter Gewichtsverlust an Essigsäure: 0·2665 g.

23·03 % Propionsäure ($v = 0{\cdot}2426$).
Berechneter Dampfdruck: 2·056.
Berechneter Gewichtsverlust an Propionsäure: 0·0235 g.

Berechneter Gesamtgewichtsverlust: 0·2900 g

Gefundener Gewichtsverlust:

Waschflasche I (Fettsäure):		— 0·2620 g
„ II „		0·0000 „
	Summe:	— 0·2620 g
„ III (Kalilauge):		+ 0·2260 g
„ IV (Schwefelsäure):		+ 0·0354 „
	Summe:	+ 0·2614 g

Gefundene Differenz: 0·2900 g
— 0·2620 „
0·0280 g

Versuch IV.

Barometer: 756 mm. Luftwasserbad: 21·1°. Thermostat: 35°.
Versuchsdauer: 4 Stunden. Anzahl der Luftmoleküle: 0·085574.
Spezifisches Gewicht der Schwefelsäure: 1·838 bei 19°.
„ „ „ Kalilauge: 1·374 „ 19°.

5. Gemisch.

63·66 % Essigsäure ($v = 2{\cdot}161$).
Berechneter Dampfdruck: 19·08.
Berechneter Gewichtsverlust an Essigsäure: 0·2303 g.

36·34 % Propionsäure ($v = 0{\cdot}4628$).
Berechneter Dampfdruck: 3·122.
Berechneter Gewichtsverlust an Propionsäure: 0·0353 g.

Berechneter Gesamtgewichtsverlust: 0·2656 g

Gefundener Gewichtsverlust:

Waschflasche I	(Fettsäure):	— 0·2274 g
„ II	„	— 0·0048 „
	Summe:	— 0·2322 g
„ III	(Kalilauge):	+ 0·1948 g
„ IV	(Schwefelsäure):	+ 0·0374 „
	Summe:	+ 0·2322 g

Gefundene Differenz: 0·2656 g
— 0·2322 „
0·0334 g

Versuch IV.

Barometer: 756 mm. Luftwasserbad: 21·1°. Thermostat: 35°.
Versuchsdauer: 4 Stunden. Anzahl der Luftmoleküle: 0·085574.
Spezifisches Gewicht der Schwefelsäure: 1·838 bei 19°.
„ „ „ Kalilauge: 1·374 „ 19°.

6. Gemisch.

34·48% Essigsäure (v = 0·6491).
Berechneter Dampfdruck: 12·88.
Berechneter Gewichtsverlust an Essigsäure: 0·1542 g.

65·52% Propionsäure (v = 1·541).
Berechneter Dampfdruck: 5·194.
Berechneter Gewichtsverlust an Propionsäure: 0·0589 g.

Berechneter Gesamtgewichtsverlust: 0·2131 g

Gefundener Gewichtsverlust:

Waschflasche I	(Fettsäure):	— 0·1652 g
„ II	„	— 0·0028 „
	Summe:	— 0·1680 g
„ III	(Kalilauge):	+ 0·1304 g
„ IV	(Schwefelsäure):	+ 0·0370 „
	Summe:	+ 0·1674 g

Gefundene Differenz: 0·2131 g
— 0·1680 „
0·0451 g

Versuch V.

Barometer: 759·5 mm. Luftwasserbad: 19·35°. Thermostat: 35°.
Versuchsdauer: 4½ Stunden. Anzahl der Luftmoleküle: 0·086718.
Spezifisches Gewicht der Schwefelsäure: 1·838 bei 19°.
„ „ „ Kalilauge: 1·374 „ 19°.

7. Gemisch.

50·47% Essigsäure (v = 1·262).
Berechneter Dampfdruck: 16·39.
Berechneter Gewichtsverlust an Essigsäure: 0·1987 g.

49·53% Propionsäure (v = 0·7925).
Berechneter Dampfdruck: 4·042.
Berechneter Gewichtsverlust an Propionsäure: 0·0462 g.

Berechneter Gesamtgewichtsverlust: 0·2449 g

Gefundener Gewichtsverlust:

Waschflasche I (Fettsäure): — 0·2076 g
" II " — 0·0004 "
Summe: — 0·2080 g
" III (Kalilauge): + 0·1780 g
" IV (Schwefelsäure): + 0·0300 "
Summe: + 0·2080 g

Gefundene Differenz: 0·2449 g
— 0·2080 "
0·0369 g

In der folgenden Tabelle ist das Versuchsergebnis zusammengefasst:

Tabelle 5.

Nr.	Gewichts-% an Essig-säure	Gewichts-% an Propion-säure	Berechneter Gewichtsverlust an Essig-säure	Berechneter Gewichtsverlust an Propion-säure	Berechn. Gesamt-gewichts-verlust	Gefund. Gesamt-gewichts-verlust	Differenz
I.	100·00	0·00	0·3290	0·0000	0·3290	0·3290	0·0000
1.	89·07	10·93	0·2990	0·0133	0·3123	0·2964	0·0159
2.	76·97	23·03	0·2665	0·0235	0·2900	0·2620	0·0280
3.	63·66	36·34	0·2303	0·0353	0·2656	0·2322	0·0334
4.	50·47	49·53	0·1987	0·0462	0·2449	0·2080	0·0369
5.	34·48	65·52	0·1542	0·0589	0·2131	0·1680	0·0451
6.	16·98	83·02	0·1011	0·0753	0·1764	0·1286	0.0478
7.	6·08	93·92	0·0544	0·0867	0·1411	0·0984	0·0427
II.	0·00	100·00	0·0000	0·0936	0·0936	0·0936	0·0000

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass die Totalspannung von Gemischen aus Essigsäure und Propionsäure über das ganze Mischungsgebiet kleiner sind als der Mischungsregel entspricht. Nimmt man an, dass die beiden Flüssigkeiten miteinander Verbindungen eingehen, so müssen infolgedessen die Partialtensionen stärker erniedrigt werden, wodurch sich die zwischen dem berechneten und gefundenen Gesamtgewichtsverlust entstehende Differenz erklären lässt.

C. Das Schmelzdiagramm von Palmitinsäure und Laurinsäure.

Um zu einem möglichst vollkommenen und genauen Schmelzdiagramm der Palmitinsäure und Laurinsäure zu gelangen, wurden die Schmelzpunkte der Fettsäuren und deren Gemische in der folgenden Weise bestimmt:

Die zu untersuchende Substanz (Palmitinsäure) befand sich in einem Gefrierrohr, dessen seitlicher Tubus den Zusatz weiterer Mengen Fettsäure (Laurinsäure) gestattete.

War die Fettsäure, bzw. das Fettsäuregemisch, in dem sich ein von der Phys.-Techn. Reichsanstalt geprüftes Thermometer befand, das in $^1/_{10}{}^0$ eingeteilt war, durch Erwärmen geschmolzen, so wurde die Flüssigkeit durch einen elektromagnetischen Rührer in Bewegung gehalten. Während des Erkaltens der Flüssigkeit wurde das Thermometer beobachtet. Sobald der Kristallisationsprozess eintrat, stieg das Thermometer um etwa $^1/_2{}^0$ und blieb dann einige Zeit bei dieser Temperatur stehen. Dieser Höchststand des Thermometers wurde als Schmelzpunkt der Fettsäuren bzw. der Fettsäuregemische bestimmt. Der Betrag jedoch, um den das Thermometer stieg vom Beginn des Kristallisationsprozesses an, war abhängig von der Wärmeableitung, die das Gefrierrohr von aussen her erfuhr. Je geringer diese war, um so höher stieg das Thermometer.

Um diese Wärmeableitung von aussen her möglichst gering und gleichmässig zu gestalten, befand sich das Gefrierrohr in einem doppelwandigen Glasgefäss, durch welches mittels einer Zirkulationspumpe 70-grädiges Wasser getrieben wurde. War nun durch diese Wärmezufuhr die Fettsäure geschmolzen, so wurde das Wasser des doppelwandigen Glasgefässes entfernt und dies Glasgefäss wirkte nun als Luftbad weiter und verzögerte die Wärmeableitung gleichmässig für alle Bestimmungen.

War nun der Schmelzpunkt der reinen Komponente bestimmt, so wurde die gefrorene Fettsäure in der vorgeschilderten Weise wieder zum Schmelzen gebracht. Darauf wurde durch den seitlichen Tubus die zweite Komponente in Pillenform zugegeben und unter stetigem Rühren in der geschmolzenen Fettsäure zur Lösung gebracht. War völlige Lösung eingetreten, so wurde wiederum das 70-grädige Wasser des doppelwandigen Glasgefässes entfernt, und der Gang des Thermometers beobachtet. Als Schmelzpunkt des Fettsäuregemisches wurde der Höchststand des Thermometers angesehen, welcher nach begonnener Kristallisation erreicht wurde. Auf diese Weise gelangte man bis zu einem Fettsäuregemisch, das ca. 50% von jeder Komponente enthielt.

Nun wurde von der anderen Komponente ausgegangen, bis man wieder zu einem Fettsäuregemisch gelangte, das von jeder Komponente ca. 50% enthielt.

2.

Versuche, die in der vorgeschilderten Weise mit Palmitinsäure und Laurinsäure durchgeführt wurden, ergaben die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Schmelztemperaturen für die reinen Säuren und für 33 Gemische.

Um jedoch gleichzeitig einen Einblick darüber zu erhalten, ob diese beiden Säuren in einem bestimmten, einfachen stöchiometrischen Verhältnis zueinander in Reaktion treten, ist auch hier das Verhältnis in Molekülprozenten ausgedrückt worden.

Tabelle 6.

Schmelztemperaturen von Palmitinsäure und Laurinsäure und ihren Gemischen.

Nr.	Gewichts-%		Molekül-%		Schmelz-tempe-ratur
	Palmitinsäure	Laurinsäure	Palmitinsäure	Laurinsäure	
I.	100·00%	0·00%	100·00%	0·00%	60·95
1.	94·00	6·00	92·45	7·55	59·48
2.	89·87	10·13	87·39	12·61	58·40
3.	85·59	14·41	82·27	17·73	75·16
4.	82·04	17·96	78·11	21·89	56·16
5.	78·83	21·17	74·42	25·58	55·22
6.	75·66	24·34	70·83	29·17	54·15
7.	72·62	27·38	67·45	32·55	53·12
8.	69·91	30·09	64·48	35·52	52·10
9.	67·60	32·40	61·98	38·02	51·26
10.	65·40	34·60	59·63	40·37	50·45
11.	63·24	36·76	57·34	42·66	49·45
12.	61·41	38·59	55·42	44·58	48·70
13.	59·96	40·04	53·92	46·08	48·05
14.	58·06	41·94	51·96	48·04	47·28
15.	56·31	43·69	50·17	49·83	46·45
16.	54·72	45·28	48·56	51·44	45·57
17.	52·16	47·84	46·00	54·00	44·08
18.	51·92	48·08	45·76	54·24	43·53
19.	51·45	48·55	45·29	54·71	43·00
20.	49·09	50·91	42·97	57·03	42·78
21.	47·83	52·17	41·72	58·28	42·63
22.	46·22	53·78	40·17	59·83	41·70
23.	44·32	55·68	38·34	61·66	40·55
24.	42·02	57·98	36·15	63·85	39·15
25.	37·65	62·35	32·06	67·94	38·03
26.	34·97	65·03	29·58	70·42	37·60
27.	31·95	68·05	26·84	73·16	37·12
28.	28·39	71·61	23.65	76·35	36·34
29.	24·64	75·36	20·35	79·65	35·50
30.	20·32	79·68	16·61	83·39	36·33
31.	16·17	83·83	13·10	86·90	36·90
32.	10·87	89·13	8·70	91·30	38·26
33.	5·32	94·68	4·21	95·79	40·55
II.	0·00	100·00	0·00	100·00	43·35

Die graphische Darstellung dieses Versuchsergebnisses ergibt das folgende Schmelzdiagramm:

Die Schmelzkurve weist bei einer Zusammensetzung von 45·29 Molekülprozent Palmitinsäure einen charakteristischen Knick auf, ähnlich dem Schmelzdiagramm von Anthrazen-Pikrinsäure[1]).

6. Schmelzdiagramm der Palmitinsäure und Laurinsäure.

Fig. 6.

Das Schmelzdiagramm der Palmitinsäure-Laurinsäure ergibt somit das folgende Resultat:

Palmitinsäure und Laurinsäure treten in festem Zustande zu einer Verbindung zusammen. Extrapolatorische Messung ergibt das einfache stöchiometrische Verhältnis 1 : 1.

Da das Schmelzdiagramm weder den zweiten eutektischen Punkt, noch das der Verbindung entsprechende Maximum aufweist, wohl aber einen Umwandlungspunkt bei 43°, so muss angenommen werden, dass die Verbindung nicht homogen schmilzt, d. h. dass die eine ihrer Komponenten schwerer löslich ist als die Verbindung selbst[2]).

---

[1]) R. Kremann, Thermische Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen, Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge XIV. S. 240 (1909).

[2]) Loc. cit.

Dies Versuchsergebnis steht mit den früheren Versuchen über die Löslichkeitsbeeinflussung der Fettsäuren in vollem Einklang.

Zusammenfassung.

1. Die Löslichkeit einer Fettsäure wird in gewissen Lösungsmitteln durch die Gegenwart einer zweiten erhöht. Diese Löslichkeitserhöhung ist gegenseitig und sehr erheblich. So kann z. B. die Löslichkeit der Palmitinsäure in einer Lösung von Laurinsäure in Tetrachlorkohlenstoff um 250% der Löslichkeit im reinen Lösungsmittel gesteigert werden. Diese Löslichkeitserhöhung nimmt mit zunehmender Konzentration der beeinflussenden Säure ab und strebt somit einem Grenzwert zu.

2. Es wurde versucht diese Erscheinung durch Bildung von leichtlöslichen Verbindungen zwischen den beiden Fettsäuren zu erklären.

Ein direkter Beweis für diese Annahme konnte nicht erbracht werden, denn die ebullioskopisch und kryoskopisch ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen einer Fettsäure in der Lösung einer zweiten ergaben keine Verschiedenheit der Gefrierpunktserniedrigung bzw. Siedepunktserhöhung gegenüber den Werten im reinen Lösungsmittel. Da jedoch die Fettsäuren in den Lösungsmitteln, in welchen die Löslichkeitserhöhung eintritt, polymolekular und zwar dimolekular sind, so war es möglich, dass die Verbindung der beiden Fettsäuremoleküle durch doppelte Umsetzung zustande kommt, also nach der Gleichung:

$$(L)_2 + (P)_2 = 2(PL),$$

wobei unter $(P)_2$ und $(L)_2$ die Eigenmolekülkomplexe und unter (PL) der Fremdmolekülkomplex zu verstehen ist; ein Vorgang, durch den die Zahl der gelösten Moleküle nicht verändert wird.

Wäre die Annahme richtig, so müsste die Bildung der Additionsverbindung und damit zugleich die Löslichkeitsbeeinflussung in den Lösungsmitteln ausbleiben, in denen die Fettsäuren monomolekular auftreten, nämlich in den dissoziierenden Lösungsmitteln, da man annimmt, dass die dissoziierende Wirkung der Lösungsmittel dadurch zustande kommt, dass die Moleküle des Lösungsmittels sich mit den Molekülen des gelösten Stoffes verbinden und so die Doppelmoleküle zerlegen.

Diese Erwartung bestätigt sich. In Lösungsmittel wie Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Toluol, Nitrobenzol, in denen die Fettsäuren dimolekular auftreten, tritt die Löslichkeitsbeeinflussung auf; in den dissoziierenden Lösungsmitteln, wie Äthylalkohol, Äther, Essigsäureäthylester, Benzaldehyd, in denen die Fettsäuren monomolekular auftreten, bleibt sie aus.

3. Da sich ferner ergab, dass die Löslichkeitsbeeinflussung nicht nur den Fettsäuren zukommt, sondern dass sie auch von aromatischen Säuren, ferner, wenn auch in erheblich geringerem Masse von Ketonen und Alkoholen hervorgerufen wird, so wurde die Vermutung ausgesprochen, dass eine Betätigung der Nebenvalenzen des an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffatoms die Ursache der Erscheinung ist. Auch das Wasser übt eine starke Löslichkeitsbeeinflussung aus.

4. Eine Bestimmung des Einflusses der Temperatur auf die Löslichkeitsbeeinflussung macht es wahrscheinlich, dass diese von der Temperatur so gut wie unabhängig ist. Eine ebensolche Unabhängigkeit von der Temperatur liess sich hinsichtlich der Assoziation der reinen Fettsäuren in Lösung feststellen.

5. Die Löslichkeitsversuche wurden dadurch erschwert, dass die Palmitinsäure eigentümliche Eigenschaften hinsichtlich ihrer Löslichkeit erkennen liess. Es gelang nur äusserst schwierig, eine Palmitinsäure zu gewinnen, deren Löslichkeit unabhängig von der Menge des Bodenkörpers war. Andererseits beeinflussen Feuchtigkeitsspuren die Löslichkeit stark.

Die Reinigung der Palmitinsäure erfolgte durch Umkristallisieren aus Äther. Dabei ergab sich, dass die Bestimmung der Temperatur, bei der eine bestimmte Menge Fettsäure sich in einer bestimmten Menge Lösungsmittel gerade löst, ein ausserordentlich viel schärferes Urteil über die Reinheit einer Fettsäure gestattet als die gewöhnliche Bestimmung des Schmelzpunktes.

6. Es war zu erwarten, dass sich die Affinität zwischen den Fettsäuren auch ohne Beisein eines Lösungsmittels betätigen würde.

Es wurden daher physiko-chemische Eigenschaften, die Dichten und die Dampfspannungen von flüssigen Fettsäuregemischen in bezug auf die Gültigkeit der Mischungsregel geprüft. Hierbei ergaben sich Abweichungen von der Mischungsregel, die auf eine Verbindung der Mischungskomponenten im flüssigen Zustande schliessen lassen.

Endlich zeigte das Schmelzdiagramm von Palmitinsäure und Laurinsäure, dass es zwischen diesen Säuren auch im festen Zustande zu einer Verbindung kommt, die sich aus einem Mol Palmitinsäure und einem Mol Laurinsäure zusammensetzt.

Die Struktur der Kapillarschicht. III[1]).

Von

G. Bakker.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 3. 1. 19.)

Wenn für eine homogene Phase ε die Energie, η die Entropie, T die absolute Temperatur, v das spezifische Volumen und p den Druck darstellen, so nennt man bekanntlich den Ausdruck:

$$\varepsilon - T\eta + pv$$

das thermodynamische Potential dieser Phase. Wir setzen:

$$\varepsilon - T\eta + pv = \mu.$$

In Fig. 1 ist ein Teil der Isotherme dargestellt. Geben die Punkte H und K durch ihre Lage den Zustand (Druck und spez. Volumen) einer flüssigen bzw. einer dampfförmigen Phase für einen Körper bei einer bestimmten Temperatur an und sind diese Phasen miteinander im Gleichgewicht, so ist für diese Phasen der Wert des thermodynamischen Potentials gleich gross. Nennen wir die Werte dieses Potentials in den Punkten H und K bzw. μ_{fl} μ_{df}, so ist also:

$$\mu_{fl} = \mu_{df}.$$

Es gibt nun aber noch einen dritten Punkt F auf dem labilen Teil der Isotherme, wo wieder das thermodynamische Potential denselben Wert hat wie in H und K, und wofür man also hat:

$$\text{Fläche } NHGMN = \text{Fläche } LFGML.$$

Die beiden homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes (Punkte H und K) berühren einander nicht unmittelbar, sind aber ge-

[1]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, p. 571—592 (1916).

trennt durch eine äusserst dünne Übergangsschicht, die Kapillarschicht. Die Grösse des Druckes in dieser Kapillarschicht in einer Richtung parallel ihrer Oberfläche, und die wir durch p_T darstellen wollen, kann nun angegeben werden durch die Ordinate des Punktes F, also durch RF[1]). Der Druck in der Kapillarschicht senkrecht zu ihrer Oberfläche ist dagegen dem Dampfdruck p_N gleich und wird also angegeben durch die Ordinate von H oder K[2]). Da nun weiter die Oberflächenspannung, die wir durch H darstellen wollen, als die Abweichung von dem Gesetz von Pascal betrachtet werden kann[3]), so erhält man für H:

$$H = (p_N - p_T)\,\zeta,$$

wo ζ die Dicke der Kapillarschicht darstellt. Man kann auch wie folgt

Dicke der Kapillarschicht berechnen. Für Kohlensäure findet man mit Hilfe der Zustandsgleichung von Kamerlingh-Onnes für diese Dicke bei Temperaturen bis 0·9 (reduzierte):

$$\zeta = \text{ca. } 1{\cdot}5 \text{ Millimikron}^{5)}.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 36 (1904).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 483 (1900).
[3]) Ibid.
[4]) Pro Einheit der Oberfläche ist nämlich ζ numerisch das Volumen.
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, S. 587—591 (1916).

Die Struktur der Kapillarschicht. III[1]).

Von

G. Bakker.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 3. 1. 19.)

$$\mu_{fl} = \mu_{df}.$$

Es gibt nun aber noch einen dritten Punkt F auf dem labilen Teil der Isotherme, wo wieder das thermodynamische Potential denselben Wert hat wie in H und K, und wofür man also hat:

$$\text{Fläche } NHGMN = \text{Fläche } LFGML.$$

Die beiden homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes (Punkte H und K) berühren einander nicht unmittelbar, sind aber ge-

[1]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie 91, p. 571—592 (1916).

trennt durch eine äusserst dünne Übergangsschicht, die Kapillarschicht. Die Grösse des Druckes in dieser Kapillarschicht in einer Richtung parallel ihrer Oberfläche, und die wir durch p_T darstellen wollen, kann nun angegeben werden durch die Ordinate des Punktes F, also durch RF[1]). Der Druck in der Kapillarschicht senkrecht zu ihrer Oberfläche ist dagegen dem Dampfdruck p_N gleich und wird also angegeben durch die Ordinate von H oder K[2]). Da nun weiter die Oberflächenspannung, die wir durch H darstellen wollen, als die Abweichung von dem Gesetz von Pascal betrachtet werden kann[3]), so erhält man für H:

$$H = (p_N - p_T)\,\zeta,$$

wo ζ die Dicke der Kapillarschicht darstellt. Man kann auch wie folgt reden. Bedeutet p_T den mittleren Druck in der Richtung parallel der Oberfläche der Kapillarschicht, und ist ζ ihre Dicke, so ist die Zunahme der freien Energie bei der Vergrösserung der Oberfläche um eine Einheit gegeben durch den Ausdruck:

$$-p_T\zeta$$ [4]).

Bei der Bildung der Kapillarschicht aus den homogenen Phasen (Flüssigkeit und Dampf) ohne Volumenänderung ist aber andererseits eine Quantität freie Energie:

$$-p_N\zeta$$

verloren gegangen. Es findet also im ganzen eine Zunahme der freien Energie statt, die gegeben ist durch den Ausdruck:

$$(p_N - p_T)\,\zeta.$$

Stellen wir deshalb die Kapillarenergie (numerisch = Oberflächenspannung) durch H dar, so ist also:

$$H = (p_N - p_T)\,\zeta.$$

Die Dicke der Kapillarschicht wird deshalb gegeben durch (Fig. 1):

$$\zeta = \frac{H}{p_N - p_T} = \frac{H}{KB - FR} = \frac{H}{FS}. \qquad (1)$$

Auf diese Weise kann man mit Hilfe der Zustandsgleichung die Dicke der Kapillarschicht berechnen. Für Kohlensäure findet man mit Hilfe der Zustandsgleichung von Kamerlingh-Onnes für diese Dicke bei Temperaturen bis 0·9 (reduzierte):

$$\zeta = \text{ca. } 1{\cdot}5 \text{ Millimikron}$$ [5]).

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 48, 36 (1904).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 33, 483 (1900).

[3]) Ibid.

[4]) Pro Einheit der Oberfläche ist nämlich ζ numerisch das Volumen.

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie 91, S. 587—591 (1916).

Eine andere Weise zur Berechnung von ζ hat man durch die Benutzung der Gleichung:

$$T^2 \frac{d\left\{\frac{H}{\zeta T}\right\}}{dt} = \frac{E_1 + E_2}{2} - E_3. \tag{2}$$

In dieser Gleichung sind E_1 und E_2 die Energiedensitäten der flüssigen bzw. dampfförmigen Phase, während E_3 die Energiedensität der Phase F (Fig. 1) darstellt[1]). H, ζ und T stellen wieder Oberflächenspannung, Dicke der Kapillarschicht und absolute Temperatur dar[2]). Benutzt man z. B. die Zustandsgleichung:

$$p = Tf(v) - \frac{\varphi(t)}{(v+\beta)^2},$$

wovon die Gleichungen von Clausius und Sarrau besondere Fälle sind, so wird die Energie gegeben durch die Formel:

$$\varepsilon = \psi(t) - \frac{A}{v+\beta},$$

wo $\psi(t)$ und A Funktionen der Temperatur darstellen. Gleichung (2) erhält in diesem Falle die Gestalt:

$$\frac{d\left\{\frac{H}{\zeta T}\right\}}{dt} = -\,{}^1\!/_2\, \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{2 + \beta(\varrho_1 + \varrho_2)} \cdot \frac{r_i}{T^2}. \tag{3}$$

Hierin sind ϱ_1 und ϱ_2 die Densitäten der Flüssigkeit bzw. des Dampfes und ist r_i die innere Verdampfungswärme, nämlich: $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$. Für die kritische Temperatur werden $\varrho_1 - \varrho_2$ und r_i Null und wird:

$$\frac{d\left\{\frac{H}{\zeta T}\right\}}{dt} = 0.$$

Da nun: $\frac{H}{\zeta} = p_N - p_T$, können wir auch setzen: $\frac{d}{dt}\left\{\frac{p_N - p_T}{T}\right\} = 0$, und das gibt: $\frac{1}{T}\left(\frac{dp_N}{dt} - \frac{dp_T}{dt}\right) - \frac{p_N - p_T}{T^2}$; deshalb: $\frac{dp_N}{dt} = \frac{dp_T}{dt}$ (denn: $p_N - p_T$ bei der kritischen Temperatur). Diese Gleichheit fand ich schon in einer Arbeit von 1905[3]) mit Hilfe des klassischen

[1]) Energiedensität = Energie pro Volumeneinheit. Ist also ε_1 die Energie der Flüssigkeit pro Einheit der Masse und v_1 das spezifische Volumen, so ist:

$$E_1 = \frac{\varepsilon_1}{v_1} \text{ usw.}$$

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 163 (1918).

[3]) Ibid. **51**, 363 (1905).

Agens. Mit Hilfe der Relation (3) und des Wertes $\beta = 0{\cdot}357$ von Sarrau für Kohlensäure kann man z. B. für diesen Körper durch Integration den Ausdruck $\frac{H}{\zeta T}$ berechnen[1]. Auf diese Weise habe ich loc. cit. für ζ Werte von derselben Grössenordnung gefunden wie nach (1). Ich möchte hier nun eine dritte Methode angeben und verwerten, die zwar nicht so genau ist als die, welche in der zitierten Arbeit durch mich auf Kohlensäure angewendet wurde, aber welche den Gegenstand von einer ganz anderen Seite beleuchtet und wenigstens der Grössenordnung nach die Dicke der Kapillarschicht richtig angibt.

Wenn nämlich θ in einem Punkte der Kapillarschicht den kinetischen Punkt darstellt und S_N und S_T sind die Kohäsionen in einer Richtung senkrecht bzw. parallel zu der Oberfläche der Kapillarschicht, so ist, da θ unbbhängig von der Richtung ist:

$$p_N - p_T = \theta - S_N - (\theta - S_T) = S_T - S_N.$$

Wenn wir also der Kürze halber die Mittelwerte von S_T und S_N ohne Striche schreiben, so ist deshalb nach (1):

$$\zeta = \frac{H}{p_N - p_T} = \frac{H}{S_T - S_N}. \tag{4}$$

Nehmen wir vorläufig an, dass die Kohäsionen in der Flüssigkeit bzw. in dem Dampf durch die Laplaceschen Formeln $a\varrho_1^2$ und $a\varrho_2^2$ gegeben werden, so würde in dem Falle, dass der Übergang zwischen Flüssigkeit und Dampf völlig diskontinuierlich wäre, die Kohäsion S_N durch den Ausdruck $a\varrho_1\varrho_2$ dargestellt werden[2]. Auf diese Weise würden wir für die Oberflächenspannung nach (4) erhalten:

$$H = \zeta\,(S_T - S_N) = \zeta\left\{a\varrho_1\varrho_2 - \frac{a\,(\varrho_1^2 + \varrho_2^2)}{2}\right\} = {}^1\!/_2\, a\zeta\,(\varrho_1 - \varrho_2)^2.$$

Ist der Übergang aber nicht völlig diskontinuierlich, so gibt eine analoge Betrachtung wie loc. cit. jedesmal auf zwei aufeinanderfolgende Molekularschichten angewandt, als Ausdruck für die Oberflächenspannung H statt ein einziges Glied, eine Summe von Gliedern wie ${}^1\!/_2\, a\zeta(\varrho_1 - \varrho_2)^2$. Wir wollen nun annehmen, dass die mittlere Dichte in einer Molekelschicht die halbe Summe ist der mittleren Dichten in den anliegenden Schichten, so dass die Differenz der Dichten von zwei aufeinanderfolgenden Schichten gegeben ist durch:

$$\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\mathfrak{N} - 1},$$

wo $\mathfrak{N}$ die Zahl der Molekelschichten in der Kapillarschicht darstellt.

[1]) Ibid. **93**, 167 (1918).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 137 (1913).

Für die Oberflächenspannung erhält man also:

$$H = \sum_1^n {}^1/_2 \, a \zeta_p \left\{ \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\mathfrak{N} - 1} \right\}^2,$$

oder, da $\Sigma \zeta_p = \zeta =$ totale Dicke der Kapillarschicht:

$$H = {}^1/_2 \, a \zeta \left\{ \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\mathfrak{N} - 1} \right\}^2. \tag{5}$$

Ist N die Zahl der Molekeln in einem g-Molekel der homogenen Phase (Avogadrosche Konstante) und M das Molekulargewicht, so ist der mittlere Abstand zwischen zwei Molekeln der Flüssigkeit bzw. des Dampfes:

$$\sqrt[3]{\frac{M}{N \varrho_1}} \quad \text{und:} \quad \sqrt[3]{\frac{M}{N \varrho_2}}.$$

Wenn also die Flüssigkeit und der Dampf bzw. n_1 und n_2 Molekelschichten zur Bildung der Kapillarschicht „beigetragen" haben, so wird die Dicke der Kapillarschicht gegeben durch den Ausdruck:

$$n_1 \sqrt[3]{\frac{M}{N \varrho_1}} + n_2 \sqrt[3]{\frac{M}{N \varrho_2}}.$$

Da wir, wie gewöhnlich, die Grenzflächen der Kapillarschicht auf gleiche Abstände der Teilfläche von Gibbs legen wollen[1]), ist:

$$n_1 \sqrt[3]{\frac{M}{N \varrho_1}} = n_2 \sqrt[3]{\frac{M}{N \varrho_2}}.$$

Stellen wir die Gesamtzahl $n_1 + n_2$ der Molekelschichten, welche die Kapillarschicht bilden sollen durch n dar, so erhalten wir (Kraft der Lage der Teilfläche) also für ihre Dicke ζ:

$$\zeta = \frac{2n}{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}} \sqrt[3]{\frac{M}{N}}. \tag{6}$$

Die Zahlen $\mathfrak{N}$ und n sind selbstverständlich von derselben Grössenordnung. (Wie immer denken wir uns, dass die Teilfläche so gelegt wird, dass, wenn die Kapillarschicht weggenommen würde und die homogenen Phasen [Flüssigkeit und Dampf] bis zu der besagten Fläche fortgesetzt würden, die Gesamtmasse der Materie sich nicht änderte. Wir können das zum Ausdruck bringen, indem wir sagen: Die Kapillarschicht hat sich aus den homogenen Phasen von Flüssigkeit und Dampf

[1]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 92 (1915). Vgl. auch oben.

ohne Änderung der Gesamtmasse und des Gesamtvolumens der Materie gebildet.)

Bei der Bildung der Kapillarschicht schicken sich die n-Molekelschichten zu $\mathfrak{N}$ neue Schichten. Wir setzen:

$$\mathfrak{N} = qn \tag{7}$$

und wollen zeigen, dass für Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes q für Kohlensäure zwischen 1 und 1·5 liegt; bei höheren Temperaturen kommt q immer dichter bei 1. Denken wir uns nämlich erstens eine homogene Phase, welche dieselbe Dichte hat als die mittlere Dichte $\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}$ der Kapillarschicht. Der mittlere Abstand zwischen zwei Molekeln und in diesem Falle gegeben durch:

$$\sqrt[3]{\frac{M}{N\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}}}.$$

Wir würden also als Zahl der Molekelschichten in der Kapillarschicht erhalten:

$$n' = \frac{\zeta}{\sqrt[3]{\frac{M}{N\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}}}}.$$

Im Zusammenhang mit (6) erhalten wir also:

$$n' = \frac{\sqrt[3]{\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}}}{\frac{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}{2}} n.$$

Wir setzen: $n' = q'n$.

In einer vorhergehenden Arbeit habe ich schon die Zahl q' nicht allein für Kohlensäure, sondern auch für Benzol und Äther berechnet und benutzt und gefunden [1]):

Benzol.

$t =$	5·4°	20°	50	80	100	150	200	250	275
$q' =$	1·59	1·48	1·43	1·38	1·35	1·26	1·17	1·09	1·04

Äther.

$t =$	0°	20°	50	80	120	150	170	190	193
$q' =$	1·440	1·398	1·33	1·27	1·18	1·12	1·07	1·02	1·01

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 582—585 (1916).

Kohlensäure.

$t =$	-25^0	-10^0	0	10	20	28	30	31·12
$q' =$	1·2	1·14	1·11	1·09	1·05	1·02	1·009	1·001

oder resumierend, wenn wir q' in ihrer Abhängigkeit zu der reduzierten Temperatur ϑ angeben:

	C_6H_6	C_6H_6	Äther	Äther	C_6H_6	C_6H_6	Äther	C_6H_6
$\vartheta =$	0·493	0·575	0·584	0·627	0·629	0·664	0·691	0·753
$q' =$	1·59	1·43	1·44	1·398	1·38	1·35	1·33	1·26

	Äther	CO_2	Äther	C_6H_6	CO_2	CO_2	Äther	CO_2
$\vartheta =$	0·755	0·815	0·841	0·842	0·864	0·897	0·905	0·929
$q' =$	1·27	1·2	1·18	1·17	1·14	1·11	1·12	1·09

	C_6H_6	Äther	CO_2	C_6H_6	CO_2	Äther	CO_2	Äther	CO_2
$\vartheta =$	0·931	0·948	0·963	0·976	0·989	0·990	0·995	0·997	0·999
$q' =$	1·09	1·07	1·05	1·01	1·02	1·02	1·009	1·01	1·001

Da nun der wirkliche Wert $\mathfrak{N}$ der Molekelschichten der Kapillarschicht zwischen n und n' liegt, nehmen wir $q = \frac{1+q'}{2}$ und finden:

	C_6H_6	C_6H_6	Äther	Äther	C_6H_6	C_6H_6	Äther	C_6H_6
$\vartheta =$	0·493	0·575	0·584	0·627	0·629	0·664	0·691	0·753
$q =$	0·3	1·21	1·22	1·2	1·19	1·17	1·16	1·13

	Äther	CO_2	Äther	C_6H_6	CO_2	CO_2	Äther	CO_2
$\vartheta =$	0·755	0·815	0·841	0·842	0·864	0·897	0·905	0·929
$q =$	1·13	1·1	1·09	1·08	1·07	1·05	1·06	1·04

	C_6H_6	Äther	CO_2	C_6H_6	CO_2	Äther	CO_2	Äther	CO_2
$\vartheta =$	0·931	0·948	0·963	0·976	0·989	0·990	0·995	0·997	0·999
$q =$	1·04	1·03	1·02	1·01	1·01	1·01	1·004	1·005	1·005

Da nun $\vartheta = 0{\cdot}493$ für Benzol den Schmelzpunkt ($5{\cdot}4^0$) angibt, sehen wir also, dass der Koeffizient q in (7) vom Schmelzpunkt bis zu der kritischen Temperatur von 1·3 bis 1 abnimmt.

Elimination von ζ und n zwischen (5), (6) und (7) gibt für $\mathfrak{N}$:

$$\mathfrak{N}^2 - 2\left(1 + \frac{Q}{q}\right)\mathfrak{N} + 1 = 0, \tag{8}$$

wo:

$$Q = \frac{a}{2\left(\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}\right)} \sqrt[3]{\frac{M}{N}} \, \frac{(\varrho_1 - \varrho_2)^2}{H}. \tag{9}$$

Aus (8) erhalten wir:

$$\mathfrak{N} = 1 + \frac{Q}{q} + \sqrt{\frac{2\,Q}{q} + \frac{Q^2}{q^2}}. \tag{10}$$

Indessen haben wir in dieser Arbeit als Formel für den Molekular-

druck den Laplaceschen Ausdruck: $a\varrho^2$ gewählt. Wollen wir aber unsere Ergebnisse vergleichen mit denen in meiner Arbeit von 1918[1]), so müssen wir in Formel (9) für Q $\varrho_1 - \varrho_2$ ersetzen durch $\frac{1}{v_1 + \beta} - \frac{1}{v_2 + \beta}$, da wir für die homogene Phase die Zustandsgleichung:

$$p = Tf(v) - \frac{a}{(v+\beta)^2}$$

benutzt haben. Da aus der letzten Gleichung für innere Verdampfungswärme r_i folgt:

$$r_i = \left(a - T\frac{da}{dt}\right)\left(\frac{1}{(v_1+\beta)} - \frac{1}{v_2+\beta}\right),$$

so erhalten wir für Q:

$$Q = \frac{1}{2\left(\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}\right)} \sqrt[3]{\frac{M}{N}} \frac{r_i(\varrho_1 - \varrho_2)}{\left(1 - \frac{T}{a}\frac{da}{dt}\right)(1+\beta\varrho_1)(1+\beta\varrho_2)H}. \quad (11)$$

Mit Hilfe der Werte von a und β nach Sarrau berechnen wir: $1 - \frac{T}{a}\frac{da}{dt}$ und $(1+\beta\varrho_1)(1+\beta\varrho_2)$ für[2]):

Kohlensäure.

$t =$	$-25°$	$-10°$	0	10	20	28	30
$1 - \frac{T}{a}\frac{da}{dt} =$	1·71	1·749	1·778	1·806	1·835	1·858	1·863
$(1+\beta\varrho_1)(1+\beta\varrho_2) =$	1·382	1·385	1·372	1·367	1·360	1·357	1·361

Mit Hilfe der Werte von Amagat für ϱ_1 und ϱ_2 und der Werte von r_i nach Regnault-Zeuner, während die Werte für die Oberflächenspannung nach den Angaben von Verschaffelt berechnet sind finden wir:

$t =$	$-25°$	-10	0	10	20	28	30[3])
$Q =$	1·66	1·93	2·21	2·64	3·53	5·75	13

Hieraus folgt weiter:

$\mathfrak{N} =$	4·8	5·4	5·4	6·9	8·8	13·3	28
$n =$	4·3	5	5·1	6·6	8·6	13·2	28
$\zeta =$	2·6	2·9	2·9	3·7	4·8	7·2	15 $\mu\mu$

I

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 93, 155 (1918).

[2]) $\beta = 0{\cdot}357$; die Werte von ϱ_1 und ϱ_2 sind von Amagat und $a = 4317{\cdot}7 \,.\, 10^6 \,.\, 1{\cdot}00285^{-T}$. Weiter wird $\sqrt[3]{\frac{M}{N}} = 10^{-7}\sqrt[3]{\frac{44}{620}} = 0{\cdot}414 \,.\, 10^{-7}$.

[3]) r_i nach Mollier.

Unter Vernachlässigung der Änderung der Dicke ζ der Kapillarschicht mit der Temperatur, wodurch die Werte von ζ zu klein ausfallen, fanden wir in einer vorhergehenden Arbeit[1]) mittels einer ganz anderen Methode:

$t =$	$-25°$	-10	0	10	20	28	30	II
$\zeta =$	1·52	1·51	1·87	2·13	3·11	5·86	13·66 $\mu\mu$	

Wenn wir Reihe I mit Reihe II vergleichen, sehen wir, dass auch wirklich die Zahlen sub I grösser sind wie die Zahlen sub II.

Der Wert der hier befolgten Methode liegt hauptsächlich hierin, dass die Grösse Q und deshalb auch $\mathfrak{N}$, n und die Dicke ζ der Kapillarschicht [Formel (11) im Zusammenhang mit (10), (6) und (7)] berechnet sind durch Formeln, wo die innere Verdampfungswärme r_i in dem Zähler steht, während die Oberflächenspannung H sich in dem Nenner befindet, im Gegensatz zu den Formeln, benutzt in vorhergehenden Arbeiten, wo gerade die innere Verdampfungswärme (r_i) in dem Nenner, bzw. die Oberflächenenergie $\left(H - T\frac{dH}{dt}\right)$ in dem Zähler steht. Die Übereinstimmung der Grössenordnung von ζ, bzw. nach beiden Methoden gefunden, hat besondere Bedeutung für Temperaturen in der Nähe der kritischen. So geben z. B. die Daten von Verschaffelt, wenn wir als kritische Temperatur von CO_2 den Wert 31·35° nach Amagat adoptieren, für die Oberflächenspannung H bei 30·15 und 29·15°, bzw. $H = 0{\cdot}049$ und 0·087. Hieraus findet man durch Interpolation für H bei 30°: $H = 0{\cdot}06$ [2]). Eine kleine Änderung in dem Wert von H würde also grossen Einfluss haben auf den Wert des Bruches in Formel (11). Dass trotzdem der Wert von ζ bei 30° nach I, wie es sein muss, ein wenig kleiner ausfällt als nach I, ist eine grosse Stütze für die Richtigkeit der beiden angewandten Methoden.

Ausserhalb Kohlensäure gibt es leider wenige Körper, wofür die Daten, nötig für die obigen Berechnungen, über ein genügend ausgedehntes Temperaturgebiet gegeben sind. Wir müssen uns auf Benzol und Äther beschränken. Für den ersten Körper kennen wir die Oberflächenspannung (H) und die Densitäten ϱ_1 und ϱ_2 vom Schmelzpunkt bis 280° (kritische Temperatur 288·5 nach Young), also bis einzelne Grade unterhalb der kritischen Temperatur, während die innere Ver-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 169 (1918); vgl. ebenda **91**, 584 (1916).

[2]) Der Wert von H bei 30·65° ist 0·014. Extrapoliert man nun mit Hilfe der Werte von H bei 30·65 und 30·15, so erhält man bei 30°: $H = 0{\cdot}0595$. Interpolation zwischen 30·15 und 29·65 gibt $H = 0{\cdot}0604$.

dampfungswärme über demselben Temperaturgebiet durch mich berechnet ist. Eine genügend exakte Zustandsgleichung gibt es aber für diesen Körper nicht; ebensowenig für Äther, wofür wir die übrigen nötigen Daten zwischen 0 und 193° (krit. Temperatur 194·4° nach Amagat) kennen. Aus Mangel an einer besseren Zustandsgleichung wollen wir für Benzol und Äther die van der Waalssche Zustandsgleichung benutzen. Weiter können wir dann nach unserer Theorie die Zahl der Molekelschichten der Kapillarschicht und ihre Dicke ζ berechnen.

Benzol[1]).

Für Benzol ist bei 5·4° (Schmelzpunkt) die innere Verdampfungswärme $r_i = 346{\cdot}6 \,.\, 10^7$ erg; $\varrho_1 = 0{\cdot}894$, $\sqrt[3]{\varrho_1} = 0{\cdot}9633$, während ϱ_2 gegen ϱ_1 vernachlässigt werden kann. Weiter ist M (Molekulargewicht) $= 78$ und für N (Avogadrosche Konstante oder Zahl der Molekeln in einem g-Molekel) nehmen wir: $6{\cdot}2 \,.\, 10^{23}$. Das gibt $\sqrt[3]{\frac{M}{N}} = 0{\cdot}50107 \,.\, 10^{-7}$.

Bei Benutzung der Formel von Clausius für a wird $1 - \frac{T}{a}\frac{da}{dt} = 2$ und deshalb nach Formel (11) ($\beta = 0$):

$$Q = \frac{1}{2\left(\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}\right)} \sqrt[3]{\frac{M}{N}} \frac{r_i(\varrho_1 - \varrho_2)}{\left(1 - \frac{T}{a}\frac{da}{dt}\right)H}$$

$$= {}^1\!/_2 \,.\, 0{\cdot}50107 \frac{346{\cdot}6 \,.\, 0{\cdot}894^{2/3}}{2 \,.\, 31{\cdot}31} = 1{\cdot}28.$$

Nach der van der Waalsschen Formel von a wird $1 - \frac{T}{a}\frac{da}{dt} = \frac{T + T_k}{T_k} = 1{\cdot}49$ und das würde geben: $Q = 1{\cdot}73$. Im Mittel also: $Q = 1{\cdot}5$ bei $t = 5{\cdot}4°$.

Nach Ramsay und Shields ist $H = 2{\cdot}1043\,(t_k - t - 6{\cdot}5)\varrho_1^{2/3} M^{-2/3}$. Bei 50° können wir ϱ_2 gegen ϱ_1 vernachlässigen und erhalten für $t = 50°$ mit a von Clausius:

$$Q = \frac{1}{2\sqrt[3]{\varrho_1}} \sqrt[3]{\frac{M}{N}} \frac{r_i \varrho_1}{2} \frac{\sqrt[3]{M^2}}{2{\cdot}1043(t_k - t - 6.5)\,\varrho_1^{2/3}}$$

$$= {}^1\!/_2 \,.\, 0{\cdot}5017 \frac{391{\cdot}39 \,.\, 78^{2/3}}{2 \,.\, 2{\cdot}1043 \,.\, 232} = 1{\cdot}83.$$

---

[1]) Wir benutzen im folgenden die Daten derselben Forscher wie in den vorhergehenden Arbeiten.

Mit der van der Waalsschen Formel für a erhält man $Q = 2{\cdot}33$. $\left(1 - \frac{T}{a}\frac{da}{dt} = 1{\cdot}57\right.$ und hieraus $\left.Q = 1{\cdot}83 \cdot \frac{2}{1{\cdot}57} = 2{\cdot}33.\right)$ Im Mittel also $Q = 2{\cdot}1$.

Für $t = 80^0$ erhält man mit a von Clausius:

$$Q = {}^1/_2 \cdot \frac{0{\cdot}50107}{1{\cdot}0724} \cdot \frac{366 \, . \, 0{\cdot}81}{2 \, . \, 20{\cdot}28} = 1{\cdot}71;$$

a nach van der Waals gibt:

$$1 - \frac{T}{a}\frac{da}{dt} = \frac{561{\cdot}5 + 273 + 80}{561{\cdot}5} = 1{\cdot}63$$

und deshalb mit der van der Waalsschen Formel von a: $Q = 2{\cdot}1$ $\left(Q = 1{\cdot}71 \cdot \frac{2}{1{\cdot}63}\right)$. Im Mittel: $Q = 1{\cdot}6$. Auch für 100, 150, 200, 250, 275 und 280° habe ich die Berechnung durchgeführt und im Mittel (halbe Summe der beiden Werte) gefunden (resumierend):

$t =$ 5·4°	50	80	100	150	200	250	275	280[1])
$Q =$ 1·5	2·1	1·9	2	2	2·15	3·35	5·5	8

Mit Hilfe von (11), (7) und die schon berechneten Werte von q erhält man für dieselben Temperaturen:

$\mathfrak{N} =$ 3·8	5·27[2])	5	5·23	5·35	5·8	8·3	12·7	17·8	III
$n =$ 2·9	4·3[2])	4·2	4·5	4·7	5·4	8	12·4	17·7	

In meiner Arbeit von 1915[3]) fand ich schon für n mit Hilfe des klassischen Agens:

$t =$ 20	50	80	100	150	200	250	275	IV
$n =$ 3·7	3 bis 4	3 bis 5	3·5 bis 5	3·5 bis 5	4 bis 6	6 bis 8	9 bis 12	

Berechnen wir mit Hilfe der Formel (6) und der Werte von n sub III die Dicke der Kapillarschicht, so finden wir etwas grössere Werte als die exaktere thermodynamische Methode gibt. Das könnten wir auch erwarten, denn wir haben die Laplacesche Formel für den Molekulardruck, nämlich $a\varrho^2$ oder $\frac{a}{v^2}$, benutzt, während doch Clausius

---

1) Für $t = 280^0$ ist q' nicht in vorhergehender Arbeit berechnet. Wir finden

$$q' = \frac{\sqrt[3]{\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}}}{\frac{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}{2}} = \frac{\sqrt[3]{0{\cdot}33615 \, . \, 2}}{\sqrt[3]{0{\cdot}4514} + \sqrt[3]{0{\cdot}2209}} = 1{\cdot}014 \text{ und deshalb } q = 1{\cdot}007.$$

2) Ein wenig zu gross infolge der Vernachlässigung von ϱ_2.

3) Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 105 (1915).

gezeigt hat, dass es richtiger ist, den Molekulardruck durch die Formel $\frac{a}{(v+\beta)^2}$ auszudrücken. Die Grössenordnung der gefundenen Werte nach III ist aber richtig.

Äther.

Ganz auf dieselbe Weise wie oben habe ich die Berechnung zwischen 0 und 193° (krit. Temp. 194·5) für Äther durchgeführt und berechnet (Mittelwert oder halbe Summe der Werte berechnet mit a von Clausius, bzw. mit a von van der Waals):

t =	0°	20	50	80	120	170	190	193
Q =	1·5	2	1·9	2·4	2·8	4	8·3	10·8
q =	1·22	1·20	1·16	1·13	1·09	1·03	1·01	1·005
$\mathfrak{N}$ =	4·2	5·1	5·1	6·1	7	9·6	18·4	24·5
n =	3·4	4·2	4·4	5·4	6·4	9·3	18·2	24·5

V

Mit Hilfe der Theorie des klassischen Agens fand ich früher[1]):

n =	3·7	4·7	3 bis 5	4 bis 6	6·5	10·6	10 bis 16	27

VI

Die Werte sub V und VI sind von derselben Grössenordnung wie die früher durch mich gefundenen Werte mit Hilfe der exakteren thermodynamischen Theorie. Die Werte nach der letzten Methode sind aber etwas kleiner. Ebenso wie bei C_6H_6 können wir denn auch bei Äther wieder die Bemerkung machen, dass wir für die homogene Phase die van der Waalssche Zustandsgleichung benutzt haben und deshalb für den Molekulardruck den Laplaceschen Ausdruck $\frac{a}{v^2}$, statt den Ausdruck $\frac{a}{(v+\beta)^2}$ benutzt haben.

Zusammenfassung.

Wie in vorhergehender Arbeit denken wir uns in der Kapillarschicht eine Ebene, parallel ihrer „Grenzfläche“, und so gelegt, dass, wenn die Kapillarschicht weggenommen würde und die homogenen Phasen (Flüssigkeit und Dampf) bis zu der besagten Ebene fortgesetzt würden, die Gesamtmasse der Materie sich nicht ändert. Wir können das zum Ausdruck bringen, indem wir sagen: Die Kapillarschicht hat sich aus den homogenen Phasen von Flüssigkeit und Dampf ohne Änderung der Gesamtmasse und des Gesamtvolumens der Materie gebildet. Wir nennen n die Gesamtzahl der Molekelschichten der Flüssigkeit und des Dampfes, welche die Kapillarschicht bilden sollen. Bei dieser Bil-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 118 (1915).

dung der Kapillarschicht schicken sich die n Molekelschichten zu $\mathfrak{N}$ neue Schichten. Wir setzen:

$$\mathfrak{N} = qn. \qquad \text{I}^{1)}$$

Benutzen wir erstens für die homogene Phase die Laplacesche Formel für den Molekulardruck, ist a die Konstante der Laplaceschen Formel $\left(\frac{a}{v^2}\right)$, ϱ_1 die Dichte der Flüssigkeit, ϱ_2 die Dichte des Dampfes, M das Molekulargewicht, N die Avogadrosche Konstante und H die Oberflächenspannung, so setzen wir:

$$\frac{a}{2\left(\sqrt[3]{\varrho_1}+\sqrt[3]{\varrho_2}\right)}\sqrt[3]{\frac{M}{N}}\,\frac{(\varrho_1-\varrho_2)^2}{H}$$

oder:

$$\frac{1}{2\left(\sqrt[3]{\varrho_1}+\sqrt[3]{\varrho_2}\right)}\sqrt[3]{\frac{M}{N}}\,\frac{r_i(\varrho_1-\varrho_2)}{1-\frac{T}{a}\frac{da}{dt}} = Q,$$

wo r_i die innere Verdampfungswärme darstellt. Die beiden Formeln sind nämlich identisch, da wir als Zustandsgleichung der homogenen Phase die Gleichung:

$$p = Tf(v) - \frac{a}{v^2} \qquad \text{II}$$

benutzt haben.

Wir finden nun für die Zahl der Molekularschichten in der Kapillarschicht:

$$\mathfrak{N} = 1 + \frac{Q}{q} + \sqrt{\frac{2Q}{q} + \frac{Q^2}{q^2}}. \qquad \text{III}$$

Benutzen wir aber für den Molekulardruck die genauere Formel von Clausius, nämlich: $\frac{a}{(v+\beta)^2}$, wo β eine Konstante, so wird exakter:

$$Q = \frac{1}{2\left(\sqrt[3]{\varrho_1}+\sqrt[3]{\varrho_2}\right)}\sqrt{\frac{M}{N}}\,\frac{r_i(\varrho_1-\varrho_2)}{\left(1-\frac{T}{a}\frac{da}{dt}\right)(1+\beta\varrho_1)(1+\beta\varrho_2)}. \qquad \text{IV}$$

Mit Hilfe der Werte von a und β nach Sarrau in seiner Gleichung:

$(a = C\varepsilon^{-T})$ $$p = \frac{BT}{v-\alpha} - \frac{C\varepsilon^{-T}}{(v+\beta)^2}$$

(Nach unseren Einheiten $\beta = 0{\cdot}357$)

[1]) q kann auf einzelne Prozente genau angegeben werden.

berechnen wir mit Hilfe von q III und IV für Kohlensäure:

$t =$	$-25°$	$-10°$	0	10	20	28	30
$\mathfrak{N} =$	4·8	5·4	5·4	6·9	8·8	13·3	28
$n =$	4·3	5	5·1	6·6	8·6	13·2	28

und für die Dicke der Kapillarschicht bei denselben Temperaturen:

$\zeta =$ 2·6 2·9 2·9 3·7 4·8 7·2 15 $\mu\mu$ V

Unter Vernachlässigung der Änderung der Dicke ζ der Kapillarschicht mit der Temperatur, wodurch die Werte von ζ zu klein ausfallen, fanden wir in einer vorhergehenden Arbeit[1]) mittels einer ganz anderen Methode für die obigen Temperaturen:

$\zeta =$ 1·52 1·51 1·87 2·13 3·11 5·86 13·66 $\mu\mu$ VI

Wenn wir Reihe V mit Reihe VI vergleichen, sehen wir, dass auch wirklich die Zahlen sub V grösser sind, wie die Zahlen sub VI.

Da auch für Benzol und Äther die nötigen Daten zur Verfügung stehen, haben wir auch die Berechnung für diese Körper durchgeführt. Leider gibt es für Benzol und Äther keine handliche Zustandsgleichung wie für CO_2. Aus Mangel an einer besseren Zustandsgleichung für die homogene Phase haben wir nun die van der Waalssche Zustandsgleichung benutzt. Auf dieser Weise berechnen wir nach unserer Theorie:

Benzol:

$t =$	5·4°	50	80	100	150	200	250	275	280	
$\mathfrak{N} =$	3·8	5·27[1])	5	5·23	5·35	5·8	8·3	12·7	17·8	VII
$n =$	2·9	4·3	4·2	4·5	4·7	5·4	8	12·4	17·7	

In meiner Arbeit von 1915[2]) fand ich schon für n mit Hilfe des klassischen Agens:

$t =$	20°	50	80	100	150	200	250	275	
$n =$	3·7	3 bis 4	3 bis 5	3·5 bis 5	3·5 bis 5	4 bis 6	6 bis 8	9 bis 12	VIII

Berechnen wir mit Hilfe der Formel (6) und der Werte sub VII die Dicke der Kapillarschicht, so finden wir etwas grössere Werte als die exaktere thermodynamische Methode gibt[3]). Das könnten wir auch erwarten, denn wir haben die Laplacesche Formel für den Molekulardruck, nämlich $a\varrho^2$ oder $\frac{a}{v^2}$ benutzt, während doch Clausius gezeigt hat, dass es richtiger ist, den Molekulardruck durch die Formel $\frac{a}{(v+\beta)^2}$ auszudrücken. Die Grössenordnung der gefundenen Werte nach VII ist aber richtig.

[1]) Ein wenig zu gross infolge der Vernachlässigung von ϱ_2.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 105 (1915).

[3]) Für die Zahlen sub VIII gilt dieselbe Bemerkung.

Äther.

t	0°	20	50	80	120	170	190	193	
$\mathfrak{N}$	4·2	5·1	5·1	6·1	7	9·6	18·4	24·5	IX
n	3·4	4·2	4·4	5·4	6·4	9·3	18·2	24·5	

Mit Hilfe der Theorie des klassischen Agens fand ich in einer vorhergehenden Arbeit:

n	3·7	4·7	3 bis 5	4 bis 6	6·5	10·6	10 bis 16	27	X

Die Werte sub IX und X sind von derselben Grössenordnung wie die Werte in einer vorhergehenden Arbeit mit Hilfe der exakteren thermodynamischen Theorie. Dieselbe Bemerkung gilt hier wieder wie bei Benzol.

Zur Theorie der binären Gemische. V.

Dampfspannung und molekulare Konstitution von flüssigem Argon und Argon-Stickstoffgemischen.

Von

F. Dolezalek.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 12. 18.)

Vor zwei Jahren haben in dieser Zeitschrift die Herren G. Holst und L. Hamburger[1]) in einer Untersuchung über das Gleichgewicht von Flüssigkeit und Dampf des Systems Argon-Stickstoff vorzügliche Tensionsmessungen von flüssigem Argon und Argon-Stickstoffgemischen veröffentlicht.

Diese Bestimmungen bilden nicht nur eine ausgezeichnete Bestätigung der von mir und meinen Mitarbeitern in den letzten Jahren entwickelten, für alle Konzentrationen gültigen, neuen Lösungstheorie[2]), sondern gestatten auch wertvolle Schlüsse über die chemische Natur der Edelgase zu ziehen. Wie unten gezeigt werden wird, vermag das Argon in flüssigem Zustand teilweise zweiatomige Moleküle zu bilden, woraus hervorgeht, dass bei tiefen Temperaturen Argon chemische Affinitätskräfte besitzt. Es besteht daher die berechtigte Hoffnung, bei tiefen Temperaturen auch Verbindungen des Edelgases Argon mit anderen Elementen herzustellen, wenn geeignete Katalysatoren gefunden werden, welche die grosse chemische Trägheit zu überwinden vermögen.

Aus den Messungen der genannten Autoren sind durch sorgfältige graphische Interpolation die Tensionen von flüssigen Stickstoff-Argongemischen für runde Konzentrationen und für die Temperatur von 85,11

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 513 (1916).

[2]) F. Dolezalek, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 727 (1908); **71**, 191 (1910); **83**, 40 (1913); **83**, 45 (1913). W. Bein, Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 257 (1909). H. G. Möller, Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 226 (1909). A. Schultze u. H. Hoek, Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 445 (1914). A. Schultze, Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 309 (1914). Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 77 (1912). Verh. d. d. physik. Ges. **14**, 189, 258, 344 (1912).

absoluten Graden ermittelt und in nachstehender Tabelle 2, sowie in Fig. 2 wiedergegeben. Die Tensionskurve ist nach oben gekrümmt. Hieraus folgt im Sinne der neuen Lösungstheorie, dass mindestens eine der beiden Komponenten der Mischung komplexe Moleküle bildet. Die Annahme, dass der flüssige Stickstoff Doppelmolekeln besitzt, führt zu Tensionen, die mit den Messungen nicht in Einklang stehen. Mit den Messungen stimmt nur überein die Annahme, dass das Argon in flüssigem Zustand ausser einatomigen Molekülen auch zweiatomige bildet. Die Tatsache, dass sich der Stickstoff in dem Gemisch mit Argon als ideale Flüssigkeit verhält, ist bereits eine vorzügliche Bestätigung der Theorie, denn die früher durchgeführte Berechnung der Tensionen von flüssigen Sauerstoff-Stickstoffgemischen [1]) führt zu dem gleichen Resultat. Entsprechend den Forderungen dieser Theorie erweist sich das Verhalten des Stickstoffes bei allen Konzentrationen ganz unabhängig von der Natur der zweiten Mischungskomponente.

1. Bezeichnungen und Definitionen.

Die Zusammensetzung der Gemische werde definiert durch den „analytischen Molenbruch" an Stickstoff q_n und an Argon q_a. Hierbei ist unter Molenbruch in bekannter Weise das Verhältnis der Stickstoff- bzw. Argonmoleküle zur Summe von Stickstoff- und Argonmolekülen zu verstehen. Die analytischen Molenbrüche sind also der hundertste Teil der Molekülprozente. Die Molenbrüche sollen „analytische" genannt werden, da sie die Molenbrüche darstellen, welche eine Analyse der Gemische ergeben würde, bei welcher die innere molekulare Struktur (Bildung von Doppelmolekülen, teilweise gegenseitige Bindung u. dgl.) nicht zutage tritt. Der Definition entsprechend gilt stets die Gleichung:

$$q_n + q_a = 1. \tag{1}$$

Bei einem Gemisch idealer Gase sind nach der Avogadroschen Regel diese Molenbrüche identisch mit dem hundertsten Teil der Volumprozente an Mischungsbestandteilen. Durch die von den Herren G. Holst und L. Hamburger mitgeteilten Volumprozente der gasförmigen Gemische sind daher auch die analytischen Molenbrüche im kondensierten Zustand gegeben.

Ausser der „analytischen" Zusammensetzung der Gemische ist für die Anwendung der Theorie auch noch die „wahre" molekulare Zusammensetzung unter Berücksichtigung der einatomigen und zweiatomigen Argonmoleküle zu definieren. Es bedeute x_n den wahren Molenbruch

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 71, 196 (1910).

an Stickstoff, x_1 und x_2 die wahren Molenbrüche an einatomigen und zweiatomigen Molekeln Argon. Der flüssige Stickstoff enthält, wie erwähnt, bei allen Konzentrationen, sowie im reinen Zustand, nur Moleküle N_2.

Unter dem wahren Molenbruch x_1 ist also z. B. zu verstehen der Quotient aus der im Gemisch vorhandenen Ar_1-Mole dividiert durch die Summe von Ar_1-, Ar_2- und N_2-Molen. Die wahren Molenbrüche für den speziellen Fall des reinen Argons seien mit x_1' bzw. x_2' bezeichnet. Natürlich gelten auch für die wahren Molenbrüche definitionsgemäss die Beziehungen:

$$x_n + x_1 + x_2 = 1, \tag{2}$$

bzw. für reines Argon:

$$x_1' + x_2' = 1. \tag{3}$$

Für die Tensionen werden in folgendem die nachstehenden Bezeichnungen gebraucht:

P = Totaldruck über der Mischung,
P_n = Tension des reinen flüssigen Stickstoffs,
P_a = „ „ „ „ Argons,
P_1 = „ der „ „ Ar_1-Moleküle,
P_2 = „ „ „ „ Ar_2-Moleküle,
p_n = Partialdruck von N_2 über der Mischung,
p_1 = „ „ Ar_1 „ „ „
p_2 = „ „ Ar_2 „ „ „

2. Berechnung der Assoziationskonstante aus den Sättigungsdrucken der Gemische.

Wie erwähnt, besteht flüssiges Argon aus einem Gemenge von Ar_2- und Ar_1-Molekülen. Setzt man zu flüssigem Argon flüssigen Stickstoff hinzu, so werden infolge der Verdünnung weitere Ar_2-Moleküle in Ar_1-Moleküle gespalten, entsprechend der Gleichung:

$$Ar_2 \rightleftarrows 2\,Ar_1.$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz in der Molbruchform gilt für diese Spaltung die Beziehung:

$$K = \frac{x_2}{x_1^2}, \tag{4}$$

worin K als Assoziationskonstante des Argons bezeichnet werden kann.

Die in Gleichung (4) enthaltenen wahren Molenbrüche x_1 und x_2 lassen sich (und damit auch K) durch sehr einfache Formeln aus den Partialdruckwerten von Argon und Stickstoff über dem Gemisch ab-

leiten, analog wie dies früher von mir[1]) für das Gemisch Sauerstoff-Stickstoff durchgeführt ist. Da jedoch von den Herren **Holst u. Hamburger** für das vorliegende Gemisch Totaldrucke mitgeteilt sind, so sei hier die zwar prinzipiell ebenso einfache, rechnerisch aber etwas verwickeltere Darstellung von K aus den Totaldrucken durchgeführt.

Der Totaldruck P über der Mischung ist gegeben durch die Summe der Partialdrucke an N_2, an Ar_1 und an Ar_2-Molekülen:

$$P = p_n + p_1 + p_2. \tag{5}$$

Nach dem Dampfdruckgesetz, welches die Grundlage für die neue Theorie bildet, gilt für die Partialdrucke über das ganze Konzentrationsgebiet das einfache Gesetz: „**Der Partialdruck einer Komponente über dem Gemisch ist gleich dem Sättigungsdruck der reinen (flüssigen) Komponente, multipliziert mit dem wahren Molenbruch derselben in der Mischung.**"

Hiernach gilt für die Partialdrucke:

$$\left.\begin{aligned} p_n &= P_n . x_n \\ p_1 &= P_1 . x_1 \\ p_2 &= P_2 . x_2 \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

und daher für den Totaldruck nach Gleichung (5):

$$P = P_n . x_n + P_1 x_1 + P_2 x_2. \tag{7}$$

In dieser Gleichung bedeutet P_1 den Sättigungsdruck der reinen flüssigen Ar_1-Moleküle. Derselbe ist nicht identisch mit dem Sättigungsdruck P_a des flüssigen Argons, da letzteres in merklicher Menge auch Ar_2-Moleküle enthält. Durch Anwendung des Dampfdruckgesetzes und des Massenwirkungsgesetzes (Gleichung 4) auf den reinen flüssigen Argon lässt sich aber P_1 leicht aus P_a ableiten.

Die Tension des reinen flüssigen Argons setzt sich zusammen aus dem Partialdruck der Monomole und der Bimole:

$$P_a = P_1 . x_1' + P_2 . x_2'.$$

Das Massenwirkungsgesetz ergibt:

$$K = \frac{x_2'}{x_1'^2}.$$

Ferner gilt definitionsgemäss (Gleichung 3):

$$x_1' + x_2' = 1.$$

Löst man diese letzten drei Gleichungen nach P_1 auf, so erhält man:

$$P_1 = \tfrac{1}{2}\left\{P_a + P_2 + (P_a - P_2)\sqrt{4K+1}\right\}. \tag{8}$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 139 (1910).

Der in der Dampfdruckgleichung (7) auftretende Sättigungsdruck P_1 der reinen flüssigen Monomole, welcher der direkten Messung nicht zugänglich ist, lässt sich also auf den messbaren Sättigungsdruck P_a des flüssigen Argons zurückführen.

Hiermit ist aus Gleichung (7) die Unbekannte P_1 eliminiert. Zwei weitere Unbekannte, nämlich zwei x-Werte, können ohne weiteres durch die Beziehungen entfernt werden, welche zwischen den „wahren" und den „analytischen" Molenbrüchen bestehen. Am einfachsten gestalten sich die nachstehenden Berechnungen, wenn man die wahren Molenbrüche der assoziierten Flüssigkeit (x_1 und x_2) ausdrückt durch den wahren Molenbruch x_n und den analytischen Molenbruch q_n der nicht assoziierten Flüssigkeit.

Dies geschieht leicht auf Grund folgender Überlegung:

Betrachten wir eine solche Menge Mischung, dass darin gerade x_n g-Moleküle Stickstoff enthalten sind, dann enthält diese Mischungsmenge auch x_1 g-Moleküle Ar_1 und x_2 g-Moleküle Ar_2. Der analytische Molenbruch q_n an Stickstoff ist daher definitionsgemäss:

$$q_n = \frac{x_n}{x_n + x_1 + 2x_2}.$$

Im Nenner ist hierbei $2x_2$ zu setzen, da bei der Analyse auch die Argondoppelmoleküle als Ar_1 gezählt werden. Dieser Ausdruck vereinfacht sich bei Berücksichtigung von Gleichung (2) zu:

$$q_n = \frac{x_n}{1 + x_2}. \tag{9}$$

Durch analoge Überlegung ergibt sich für den analytischen Molenbruch an Argon:

$$q_a = 1 - q_n = \frac{x_1 + 2x_2}{1 + x_2}. \tag{10}$$

Hieraus folgt sofort:

$$\left.\begin{aligned} x_2 &= \frac{x_n - q_n}{q_n}, \\ x_1 &= \frac{2q_n - x_n(1 + q_n)}{q_n}. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Substituiert man diese Werte von x_1 und x_2 sowohl in dem Massenwirkungsgesetz (Gleichung 4), als auch in der Dampfdruckgleichung (7), und löst hiernach die Gleichungen (4), (7) und (8) nach x_n auf, so folgt für den wahren Molenbruch an Stickstoff:

$$x_n = 2q_n \frac{a \pm \sqrt{(P - P_a)^2 b + a^2}}{b}, \tag{12}$$

worin zur Abkürzung gesetzt ist:

$$a = (P_a - P_2)^2 \cdot q_n + c(P - P_a),$$
$$b = (P_a - P_2)^2 (1 + q_n)^2 - c^2,$$
$$c = P_a (1 + q_n) - 2 P_n \cdot q_n - P_2 (1 - q_n).$$

Die Gleichung (12) enthält ausser direkt messbaren Grössen noch den Sättigungsdruck der reinen flüssigen zweiatomigen Argonmoleküle P_2. Diese Tension lässt sich durch genaue Untersuchung der Gasphase ebenfalls experimentell ermitteln[1]). Auch aus den Totaltensionen der Gemische kann auf diesen Wert geschlossen werden. Die Durchrechnung zeigt jedoch im vorliegenden Fall, dass der Wert von P_2 so klein ist, dass die Genauigkeit der Messungen (besonders der Konzentrationsbestimmungen), nicht ausreicht.

Diese Tatsache ist keineswegs überraschend, wenn man beachtet, dass das Molekulargewicht von Ar_2 gleich 79·9, also sehr hoch ist. Alle bekannten Stoffe mit so hohem Molekulargewicht (wie z. B. Cl_2, HBr, Kr), besitzen bei 85° absolut eine ganz minimale Tension. Die Verhältnisse liegen hier ganz ähnlich wie z. B. beim Alkohol. Derselbe ist bekanntlich sehr weitgehend assoziiert, trotzdem zeigt der Alkoholdampf nach den Messungen von Ramsay normale Dichte und kann daher nur ganz minimale Mengen von assoziierten Molekülen enthalten. In dem vorliegenden Fall kann also in Gleichung (12) überall $P_2 = 0$ gesetzt werden.

Die Berechnung der Assoziationskonstante K des flüssigen Argons ist nun leicht ausführbar. Man berechnet zunächst mittels Gleichung (12) den wahren Molenbruch an Stickstoff x_n und hierauf mittels der Gleichungen (11) die wahren Molenbrüche an Ar_1- und Ar_2-Molekülen (x_2 und x_1). Die Einsetzung dieser letzten Werte in Gleichung (4) gibt die Assoziationskonstante K.

Die Durchführung der Berechnung führt bei den Gemischen mit grösserem Stickstoffgehalt, bis zu einem Molenbruch $q_n = 0{\cdot}5$, zu vorzüglich konstanten Werten; bei höheren Argongehalten steigt der Wert von K ein wenig an. Dies kann durch die Vernachlässigung des minimalen Druckes der Bimole verursacht sein, ist aber auch ebensogut durch die vorhandenen Beobachtungsfehler erklärlich.

Als Mittelwert ergibt sich $K = 0{\cdot}20$ für die Temperatur von 85·11° absolut.

[1]) Vgl. hierüber z. B.: F. Dolezalek und A. Schulze, Verh. d. d. physik. Ges. 14, 1091 (1912) und A. Schulze ebenda 15, 484 (1913).

3. Berechnung der molekularen Konstitution der Gemische und des reinen flüssigen Argons.

Die Assoziationskonstante K bestimmt entsprechend dem Massenwirkungsgesetz:

$$K = \frac{x_2}{x_1^2}$$

die wahre molekulare Konstitution des flüssigen Argons in den Gemischen und im reinen Zustand. Nimmt man die durch Gleichung (9) und (10) gegebene Beziehung zwischen den wahren und analytischen Molenbrüchen hinzu, so erhält man leicht durch Lösung der quadratischen Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= \frac{\sqrt{1 + 4K(1 - q_n^2)} - 1}{2K(1 + q_n)}, \\ x_2 &= \frac{1 - q_n - x_1}{1 + q_n}. \\ &\text{Hieraus folgt aus Gleichung (2):} \\ x_n &= 1 - x_1 - x_2. \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

Die wahren Molenbrüche an Stickstoff, einatomigen und zweiatomigen Argonmolekülen können also aus K für alle Gemische berechnet werden. Die Zusammensetzung des reinen flüssigen Argons ist ebenfalls gegeben, wenn man in Gleichung (13) überall $q_n = 0$ setzt.

Die Zahlenresultate enthält nachstehende Tabelle 1:

Tabelle 1.

Molekulare Konstitution von Argon-Stickstoffgemischen bei 85·11° absolut.

Analytischer Molenbruch Stickstoff	Wahre Molenbrüche		
	Stickstoff	einatom. Argon	zweiatom. Argon
q_n	x_n	x_1	x_2
0·0	—	0·8541	0·1459
0·1	0·1118	0·7698	0·1184
0·2	0·2188	0·6869	0·0943
0·3	0·3220	0·6049	0·0732
0·4	0·4219	0·5234	0·0547
0·5	0·5195	0·4415	0·0390
0·6	0·6154	0·3589	0·0257
0·7	0·7105	0·2744	0·0151
0·8	0·8056	0·1874	0·0070
0·9	0·9017	0·0964	0·0019
1·0	1·000	—	—

Aus den vorstehenden Zahlen ist die Assoziation des flüssigen Argons zahlenmässig zu entnehmen. So enthält z. B. ein Gemisch, welches durch Kondensation von 90 g-Molen Stickstoff und 10 g-Molen Argon hergestellt ist ($q_n = 0{\cdot}9$) im flüssigen Zustand 90·17 Mol.-% N_2, 9·64 Mol.-% Ar_1 und nur 0·19 Mol.-% Ar_2. Das Argon ist bei dieser Verdünnung nur zu etwa 0·2 Mol.-% assoziiert. Bei einem Gemisch mit 50 Mol.-% Argon ($q_n = 0{\cdot}5$) ist die Assoziation auf etwa 8 Mol.-% gestiegen. Ein solches Gemisch enthält also schon beträchtliche Mengen an zweiatomigen Argonmolekülen. Das reine flüssige Argon ($q_n = 0$) schliesslich enthält 85·4 Mol.-% Ar_1 und 14·6 Mol.-% Ar_2. Die Assoziation beträgt bereits 15 Mol.-%, ist also recht ansehnlich.

Fig. 1.

Aus diesem wichtigen Resultat geht hervor, dass zwischen den einatomigen Edelgasen und den zweiatomigen Gasen kein prinzipieller, sondern nur ein gradueller Unterschied besteht. Die Affinität zweier Argonatome zueinander ist keineswegs Null, wie man bisher annahm, sondern nur so gering, dass sie bei Zimmertemperatur und normaler Gasdichte durch die lebendige Kraft der Atombewegung überwunden wird. In dem Masse, wie die Atombewegung mit sinkender Temperatur abfällt und die Dichte steigt, beginnt die Affinität in Erscheinung zu treten. Man beobachtet also bei Argon im Gebiete der tiefen Temperaturen die gleiche Dissoziationserscheinung wie z. B. bei Wasserstoff bei hohen Temperaturen. Nach diesem Befund erscheint es sehr wohl möglich, dass es vielleicht einmal gelingen wird, bei tiefen Temperaturen unter Verwendung geeigneter Katalysatoren auch Verbindungen des Argons mit anderen Elementen herzustellen. Von diesem Gesichtspunkt aus beruht eben die Nichtexistenz von Argonverbindungen nur darauf, dass bei Zimmertemperatur alle Argonverbindungen bereits völlig dissoziiert sind. Der durch die vorstehenden Berechnungen geführte Nachweis der Existenz von zweiatomigen Argonmolekülen bei tiefen Temperaturen scheint mir demnach für die Auffassung der chemischen Natur der Edelgase von wesentlicher Bedeutung zu sein.

4. Berechnung der Sättigungsdrucke von flüssigen Argon-Stickstoff-gemischen.

Für den totalen Sättigungsdruck über dem Gemisch gilt die oben entwickelte einfache Beziehung (Gleichung 7):

$$P = P_n \,.\, x_n + P_1 \,.\, x_1 + P_2 x_2,$$

worin die einzelnen Glieder die Partialdrucke an Stickstoff, einatomigem und zweiatomigem Argon darstellen. Die neue Lösungstheorie lässt also nicht nur die Totaldrucke berechnen, sondern sie gibt auch gleichzeitig die Zerlegung der letzteren in die einzelnen Partialdrucke wieder.

Der Partialdruck an zweiatomigem Argon ist, wie oben auseinandergesetzt, so gering, dass er bei der praktischen Berechnung der Totaldrucke nicht berücksichtigt zu werden braucht. Der Wert P_n ist identisch mit dem Sättigungsdruck des reinen flüssigen Stickstoffs (174·3 cm). Der Sättigungsdruck des flüssigen, rein einatomigen Argons P_1 ist direkt nicht messbar, er kann aber sehr leicht mittels Gleichung (8) aus der Assoziationskonstante berechnet werden. Die Berechnung ergibt im vorliegenden Fall $P_1 = 70{\cdot}58$ cm, während die gemessene Tension des flüssigen, auch zweiatomige Moleküle enthaltenden Argons 60·28 cm beträgt. Wäre Argon im flüssigen Zustand nicht assoziiert, so käme ihm die erstere höhere Tension zu.

Die Einsetzung der in Tabelle 1 enthaltenen wahren Molenbrüche x_n, x_1 und x_2 ergibt nun sofort sowohl die Partialdrucke als auch den Totaldruck der Mischung. Nachstehende Tabelle 2 enthält den Vergleich der so errechneten Werte mit den Messungen von G. Holst und L. Hamburger.

Tabelle 2.

Dampfspannungen von Argon-Stickstoffmischungen bei $T = 85{\cdot}11°$.

Analyt. Molenbruch Stickstoff q_n	Partialdruck cm (berechnet) Stickstoff p_n	einatom. Argon p_1	Totaldruck cm P berechnet	beobachtet (*G. Holst und L. Hamburger*)
0·0	—	(60·28)	(60·28)	60·28
0·1	19·5	54·3	73·8	74·4
0·2	38·1	48·5	86·6	87·0
0·3	56·1	42·7	98·8	98·9
0·4	73·5	36·9	110·4	110·3
0·5	90·5	31·2	121·7	121·4
0·6	107·3	25·3	132·6	132·3
0·7	123·8	19·4	143·2	142·8
0·8	140·4	13·2	153·6	153·3
0·9	157·2	6·8	164·0	163·8
1·0	(174·3)	—	(174·3)	174·3

Die gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berech neten Tensionen, welche wieder eine vollständige Bestätigung der neuen Lösungstheorie darstellt, ist noch anschaulicher aus Fig. 2 zu erkennen. In derselben gibt die obere ausgezogene Kurve die theoretischen Werte, die kleinen Kreise die Beobachtungen wieder.

Um die Abweichung der Tensionen von dem geradlinigen Verlauf besser hervortreten zu lassen, ist in Fig. 2 auch die gerade Verbindungslinie zwischen den Tensionen von reinem Stickstoff und reinem Argon punktiert eingezeichnet. Diese gerade Verbindungslinie ist jedoch nicht identisch mit der „idealen Geraden", welche den Tensionsverlauf darstellt, der sich bei Fehlen der Assoziation des Argons ergeben würde. Diese letztere Gerade (vgl. Fig. 2) liegt oberhalb der gemessenen Tensionskurve. In demselben Masse, wie mit zunehmendem Argongehalt die Assoziation ansteigt, entfernt sich die Dampfdruckkurve mehr und mehr von der idealen Geraden. Auf der Stickstoffseite sind infolge der Verdünnung die zweiatomigen Argonmoleküle fast vollständig zerfallen und die Dampfdruckkurve zeigt hier einen nahe idealen (geraden) Verlauf, wie es die Theorie verlangt. Die ideale Gerade stellt natürlich die Verbindungsgerade zwischen der Tension des reinen Stickstoffs und derjenigen der reinen flüssigen einatomigen Moleküle ($P_1 = 70{\cdot}58$ cm) dar.

Fig. 2.

5. Berechnung der Zusammensetzung des Dampfes (Gaskurve).

Die Herren G. Holst und L. Hamburger haben auch die Zusammensetzung des von den Mischungen entsandten Dampfes bestimmt. Sie verfuhren in der Weise, dass sie für verschiedene gasförmige Gemenge von bekannter Zusammensetzung den Druck bei beginnender Kondensation bestimmten. Die so von ihnen erhaltenen Werte für die Gaskurve sind in Fig. 1 durch kleine Kreise dargestellt. Die Berechnung auf Grund der vorstehenden Theorie ist überaus einfach: Der Molbruch q_n im Gasraum ist nach der Avogadroschen Regel gleich dem Verhältnis von Partialdruck p_n des Stickstoffs zu dem Totaldruck P.

Die Werte von p_n waren bereits oben (Tabelle 2) berechnet.

Die nachstehende Tabelle 3 gibt den Vergleich zwischen Theorie und Praxis:

Tabelle 3.

Zusammensetzung des von Argon-Stickstoffgemischen entsandten Dampfes bei $T = 85{\cdot}11^\circ$ (Gaskurve).

Molenbruch Stickstoff in Flüssigkeit:	$q_n =$	0·1	0·2	0·3	0·4	0·5	0·6	0·7	0·8	0·9
Molenbruch Stickstoff in Dampf	gemessen:	0·26	0·43	0·55	0·64	0·72	0·80	0·86	0·92	0·97
	berechnet:	0·26	0·44	0·57	0·67	0·74	0·81	0·86	0·91	0·96

Die theoretische Gaskurve ist in Fig. 1 durch die untere ausgezogene Kurve wiedergegeben, während die Messungen durch kleine Kreise dargestellt sind. Die gute Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung, die auch hier besteht, ist eine besonders beweiskräftige Stütze für die Theorie, denn der stark gekrümmten Gaskurve ist für die Berechnung kein einziger Zahlenwert entnommen; diese Kurve ist in ihrem ganzen Verlauf rein theoretisch berechnet.

Zusammenfassung.

1. Durch vorstehende Untersuchung wurde gezeigt, dass flüssiges Argon teilweise zweiatomige Moleküle enthält. Die Assoziationskonstante hat für $85{\cdot}11^0$ absolut den Wert $K = 0{\cdot}20$.

Bei tiefen Temperaturen besitzt demnach das Argonatom Affinitätskräfte, so dass die Herstellung von Argonverbindungen bei diesen Temperaturen möglich erscheint. Zwischen den sogenannten Edelgasen und den anderen Gasen besteht kein prinzipieller, sondern nur ein gradueller Unterschied.

2. Wird flüssiges Argon mit flüssigem Stickstoff verdünnt, so dissoziieren die zweiatomigen Moleküle dem Massenwirkungsgesetz entsprechend.

3. Die Tensionen von flüssigen Argon-Stickstoffgemengen, sowie die Zusammensetzung des entsandten Dampfes lassen sich bei allen Konzentrationen mittels der neuen Lösungstheorie exakt berechnen. Die Messungen von Holst und Hamburger bilden daher eine weitere wichtige Stütze für diese Theorie.

Charlottenburg, Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Techn. Hochschule.

Über Wärmeausdehnung von Paraffin und Paraffinlösungen.

Von

W. von Piotrowski.

(Mitteilung aus dem Laboratorium der k. k. Mineralölfabrik Drohobycz.)

(Eingegangen am 30. 9. 18.)

Beim Übergang aus den festen, anisotropen in den flüssigen, isotropen Zustand vergrössern fast alle Stoffe mit einigen wenigen Ausnahmen, wie Wasser, Quarz[1]) und Diamant[2]) ihr Volumen.

Die Ausdehnung, die ein fester Körper bei der Erwärmung erleidet, ist von der Temperatur abhängig und steigt unstetig mit derselben.

Charles Lindemann[3]) hat gezeigt, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient bei sehr tiefen Temperaturen sehr klein wird und sich mit der Temperatur der Atomwärme proportional ändert.

Obwohl zwischen der spezifischen Wärme und den Ausdehnungskoeffizienten ein innerer Zusammenhang ohne Zweifel besteht[4]), konnte man bis jetzt keine allgemeine Beziehung zwischen der chemischen Konstitution, Atomgewicht oder Molargewicht und den Ausdehnungskoeffizienten finden[5]).

Chemisch einheitliche Stoffe wie z. B. Metalle, Salze, Wasser oder eutektische Gemische besitzen einen scharfen Schmelzpunkt. — Die Volumzunahme beim Schmelzpunkt geschieht bei diesen Körpern plötzlich. Ausser dem Schmelzpunkt besitzen noch einige feste Körper einen charakteristischen Umwandlungspunkt. Beim Umwandlungspunkt tritt zwar keine Aggregatänderung ein, es ändern sich aber die Eigenschaften des festen Zustandes. Obwohl die Umwandlungstemperatur nicht so deutlich wie die Schmelztemperatur wahrnehmbar ist, kann sie doch durch die Bestimmung der Ausdehnung leicht ermittelt werden.

---

[1]) K. Scheel, Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 719 (1907).
[2]) H. Fizeau, Compt. rend. **68**, 1125 (1869).
[3]) Physik. Zeitschrift **12**, 1197 (1911).
[4]) Nernst, Theor. Chemie 1913, 266.
[5]) Smiles-Herzog, Chemische Konstitution S. 12.

Amorphe Körper wie Glas, Pech, Schellack, Hartgummi, zeigen einen stetigen Übergang vom festen zum flüssigen Zustand. Sie haben demnach keinen charakteristischen Schmelzpunkt.

Zu den festen Körpern, die als Gemische zahlreicher obwohl gleichartiger Substanzen keinen scharf definierbaren Schmelz-, bzw. Erstarrungspunkt besitzen, gehören auch die festen Kohlenwasserstoffe, welche als Paraffin bezeichnet werden.

Die normalen festen Kohlenwasserstoffe der Methanreihe beginnen mit dem Pentadekan $C_{15}H_{32}$ vom Schmelzpunkte 10° und sind weisse kristallinische Körper.

Ohne die Reindarstellung einzelner chemischer Individuen, wie dies von Krafft[1]), Berlinerblau und Koss[2]) und schliesslich von Załoziecki[3]) erzielt worden ist anzustreben, bezweckt diese Untersuchung, an einer grösseren Anzahl technischer Paraffine von verschiedenen Erstarrungspunkten die Beziehungen zwischen dem spezifischen Gewicht und der Temperatur für ein weites Temperaturintervall mit grösserer Genauigkeit festzustellen, was auch für die Praxis von Interesse sein dürfte.

Aus der Tatsache, dass das Paraffin ein Gemisch vieler Kohlenwasserstoffe ist, folgt, dass dasselbe, obwohl kristallinisch, keinen charakteristischen Erstarrungspunkt besitzen kann. Der Übergang flüssig-fest durchläuft stufenförmig zahlreiche Erstarrungspunkte nacheinander. Trotzdem zwischen dem Erstarrungspunkte und dem spezifischen Gewichte keine regelmässige Beziehung zu bestehen scheint, kann doch im allgemeinen gesagt werden, dass je höher der Erstarrungspunkt desto grösser das spezifische Gewicht des Paraffins sein wird.

Dass aber auch ein entgegengesetzter Fall, das ist höherer Erstarrungspunkt bei niedrigem spezifischem Gewichte, möglich ist, zeigt folgende Überlegung. Denken wir uns z. B. zwei Kohlenwasserstoffe von verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten und Erstarrungspunkten vermischt, so kann das Gemisch ein grösseres spezifisches Gewicht bei derselben Temperatur aufweisen, als ein zweites Gemisch, dessen Komponenten zwar einen höheren Erstarrungspunkt aber auch einen grösseren Ausdehnungskoeffizienten besitzen.

---

[1]) Engler, Das Erdöl I, 258.
[2]) Loc. cit. S. 667.
[3]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1888, 261 und 318.

Das spezifische Gewicht von Paraffin.

Die in der Literatur angeführten Ergebnisse lassen erkennen, dass das spezifische Gewicht von festem Paraffin zwischen 0·869—0·943 liegt[1]). Die meisten Angaben beziehen sich jedoch nur auf das im flüssigen Zustande vorhandene Paraffin[2]). Da jedoch beim Übergang vom geschmolzenen in den festen Zustand eine starke Kontraktion stattfindet, so kann man durch Extrapolation das spezifische Gewicht bei niederen Temperaturen nicht bestimmen.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Paraffinproben mit verschiedenen Stockpunkten (Nr. 1—9) diente ein aus dem Borysław-Tustanowicer Rohöl in der k. k. Mineralölfabrik in Drohobycz hergestelltes sog. transparentes Paraffin vom Stockpunkte 55·4°.

Etwa 5 kg dieses Paraffins wurden in üblicher Weise mittels konzentrierter Schwefelsäure und Floridaerde nochmals raffiniert und dreimal aus Benzin vom spezifischen Gewicht 0·710 umkristallisiert. Zwecks Entfernung des Benzins wurde das umkristallisierte Paraffin mittels Luftpumpe scharf abgesaugt, dann in einem Kolben auf dem Wasserbade längere Zeit und unter Absaugen der Benzindämpfe erwärmt. — Ein Teil dieses Paraffins wurde der Vakuumdestillation unterworfen und dabei folgende Fraktionen erhalten[3]):

Paraffin Nr. 1.

Fraktion Nr. 1. Abdestilliert bei 15 mm Druck bis 250°. Stockpunkt nach Schukoff 50·5°.

Paraffin Nr. 2.

Fraktion Nr. 2. Abdestilliert bei 30 mm Druck bis 275°. Stockpunkt nach Schukoff 51·7°.

Paraffin Nr. 3.

Fraktion Nr. 3. Abdestilliert bei 20 mm Druck bis 275°. Stockpunkt nach Schukoff 53·6°.

Paraffin Nr. 7.

Fraktion Nr. 4. Rest im Destillierkolben. Stockpunkt 57·4°.

Sämtliche Fraktionen waren geruchlos, vollständig weiss und hart.

Paraffin Nr. 6 vom Stockpunkt 56·4°,
„ „ 8 „ „ 62·0°,
„ „ 9 „ „ 64·0°

[1]) Engler, Band 1 S. 253.

[2]) Graefe, Chemische Revue 1910, S. 3.

[3]) Nach A. Guiselin, Le journal du pétrole. 1911, 3 kann man Paraffin im Vakuum ohne Zersetzung destillieren. Die Destillation muss aber schnell ausgeführt werden, das Fraktionieren ist dann aber unmöglich.

wurden durch wiederholte fraktionierte Kristallisation aus Benzin und längere Erwärmung im Vakuum erhalten[1]).

Paraffin Nr. 4 vom Stockpunkt 55·4°

ist das oben erwähnte transparente Paraffin. Durch Auspressen eines Teiles davon in einem Piston bei 100 Atm. Druck ist das Paraffin Nr. 5 erhalten worden, das denselben Stockpunkt aber anderes spezifisches Gewicht aufweist. Besondere Sorgfalt erfordert die Herstellung einer luftfreien Durchschnittsprobe aus jedem Paraffinmuster.

F. Breth[2]) hat darauf hingewiesen, dass aus verschiedenen Stellen eines Paraffinblockes herausgeschnittene Paraffinstücke einen bis zu 0·8° differierenden Stockpunkt aufweisen. — Dabei ist auffallend, dass die von der Mitte herausgeschnittenen Paraffinstücke einen höheren Stockpunkt besitzen als die am Rande des Blockes.

Nach Breth kristallisieren die leichten Paraffine viel besser als die höheren, und deshalb scheiden sie sich von den mehr oder weniger amorphen schweren Fraktionen.

Es wurde deshalb von jedem Paraffin etwa 100 bis 500 g auf dem Wasserbade geschmolzen und daraus ein Teil in eine Art Pastillenpresse gegossen. In dem Masse, wie das Paraffin erstarrte, wurde die Presse zusammengeschraubt. Nachdem das Paraffin in der Weise ohne Luftzutritt erstarrt war, wurde die Probe, die eine Stäbchenform hatte, herausgenommen.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes des festen Paraffins wurde in Stöpselpyknometer vorgenommen.

Ein besonders geeignetes Pyknometer für feste Körper ist ein Stöpselpyknometer mit breitem Kapillarstöpsel, der mit einer eingeschliffenen Kappe versehen ist. Die Volumina der benutzten Pyknometer wurden durch Auswägen mit Wasser ermittelt.

Die Temperatur konnte auf 0·2° konstant gehalten werden.

Die Pyknometer wurden mit Wasser und den untersuchten Paraffinstäbchen (etwa 10 g) gefüllt. Um die an dem Paraffin anhaftende Luft zu entfernen, wurden die Pyknometer unter den Rezipienten der Luftpumpe gestellt und evakuiert.

Sämtliche Wägungen wurden auf den leeren Raum reduziert[3]).

In der Tabelle 1 sind die spezifischen Gewichte von neun ver-

[1]) Die Paraffine Nr. 6, 8, 9 sind von Herrn Dr. G. von Kozicki hergestellt worden, dem für die liebenswürdige Überlassung dieser Reinprodukte an dieser Stelle bestens gedankt werden soll.

[2]) Petroleum 7, 11, 12, 106.

[3]) Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik S. 75.

schiedenen Paraffinen aus dem Borysław-Tustanowicer Rohöl zusammengestellt[1]).

Tabelle 1.

Spezifische Gewichte von Erdölparaffin.

Paraffin Stockpunkt	Nr. 1 50·5°	Nr. 2 51·7°	Nr. 3 53·6°	Nr. 4 55·4°	Nr. 5 55·4°
T 18°	0·9413	0·9213	0·9457	0·9171	0·9123
25	0·9088	0·9028	—	0·9100	0·9050
30	—	—	0·9050	—	—
35	—	0·8846	—	0·8900	0·8845
40	0·8700	—	0·8800	0·8810	—
45	0·8511	0·8580	—	0·8740	0·8708
50	0·8431	0·8460	0·8430	0·8590	0·8600
55	—	—	—	—	—
56	—	—	—	0·7841 flüssig	0·8485
60	—	0·7780 flüssig	—	0·7823 flüssig	—
67	—	—	—	—	—

Paraffin Stockpunkt	Nr. 6 56·4°	Nr. 7 57·4°	Nr. 8 62·0°	Nr. 9 64·0°
T 18°	0·9209	0·9080	0·9265	0·9125
25	0·9075	0·9015	0·9009	—
30	—	0·8931	—	—
35	—	0·8868	—	0·8993
40	0·8807	—	0·8740	—
45	0·8742	0·8750	—	—
50	—	—	0·8450	0·8850
55	—	0·8600	—	—
56	0·8475	—	0·8235	—
60	0·7837 flüssig	0·7905 flüssig	—	0·8760
67	—	—	—	0·7831 flüssig

[1]) In den Tabellen von Landolt-Bernstein-Roth, 4. Aufl., S. 337, 343, befinden sich folgende Ausdehnungskoeffizienten von nicht näher bezeichnetem Paraffin angegeben, nach den Arbeiten von Dewar, Rodwell und Russner.

	Temperatur	α	Beobachter
	— 190 bis 17°	0·0003567	Dewar
	0 „ 16	0·0005757	Rodwell
	16 „ 38	0·0007037	„
	38 „ 49	0·002576	„
	49 „ 61	0·004398	„
1.	33·5 „ 37·7	0·000260 ?	Russner
2.	37·7 „ 41·0	0·00666 ?	„
3.	41·0 „ 52·0	0·00115	„
4.	33·5 „ 37·7	0·00260 ?	„
5.	27·7 „ 41·0	0·00666 ?	„

Die mit Fragezeichen versehenen Werte sind ohne Zweifel mit Druckfehler behaftet. Entsprechend den in der Tabelle 3 angegebenen Daten für α sind die Werte für α bei 4 und 5 die wahrscheinlichsten, auffallend klein ist α bei den Temperaturen von — 190 bis 38°.

Nachdem bereits diese Arbeit beendet war, hat mich Herr Prof. I. Mościcki in Lemberg auf die Dissertation des Herrn Dr. T. Ziętkowski[1]) aufmerksam gemacht. Ziętkowski hat sehr sorgfältig die spezifischen Gewichte vom festen und flüssigen Braunkohlenteerparaffin bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Seine Ergebnisse, da sie nicht näher bekannt sind, sollen in der Tabelle 2 mitgeteilt werden.

Tabelle 2.

Die spezifischen Gewichte von Braunkohlenteerparaffin:

in festem Zustande			in flüssigem Zustande		
Paraffin Nr. und Schmelzpunkt	T	Spez. Gew.	Paraffin Nr. und Schmelzpunkt	T	Spez. Gew.
I. 44—46°	20°	0·8759	I. 44—46°	49·7°	0·7777
	30	0·8667		59·8	0·7703
	35	0·8525		78	0·7581
II. 46—48°	20	0·8852	II. 46—48°	56	0·7749
	30	0·8716		63	0·7701
	38	0·8640		81·5	0·7578
III. 54—56°			III. 54—56°	63·3	0·7738
	20	0·9103		64·5	0·7729
	30	0·8911		71·8	0·7681
	38	0·8737		79·7	0·7628
				87·5	0·7576
IV. 56—58°	20	0·9106	IV. 56—58°	62·5	0·7743
	30	0·8936		72	0·7680
	40	0·8722		79·7	0·7629
	45	0·8679		88·7	0·7569
V. 74—76°	20	0·9158	V. 74—76°	81·5	0·7776
	30	0·9064		81·9	0·7774
	45	0·8761		89	0·7729
	60	0·8058		94·2	0·7694

Aus den bekannten spezifischen Volumen V und V^1 eines Körpers bei den Temperaturen t und t^1 kann man den kubischen Ausdehnungskoeffizienten nach der allgemeinen Gleichung:

$$V_t = V_0(1 + \alpha t + \beta t^2 + \cdots)$$

berechnen.

Mendelejeff hat gezeigt, dass die einfache Beziehung:

$$V_0 = V_t(1 + \alpha t),$$

mit genügender Genauigkeit angewendet werden kann. Der mittlere

[1]) Dissertation „Über den Einfluss der Temperatur und des Aggregatzustandes auf die Mosotti-Clausiussche Konstante". Freiburg (Schweiz 1900).

Ausdehnungskoeffizient zwischen den Temperaturen t_2 und t_1 ist eine positive Zahl und kann aus der Gleichung:

$$\alpha = \frac{V_2 - V_1}{V_1 (t_2 - t_1)}$$

berechnet werden.

Tabelle 3 enthält die Ausdehnungskoeffizienten und die Tabelle 4 die daraus durch Multiplikation mit dem spezifischen Gewicht ermittelten Werte für die Änderung des spezifischen Gewichtes pro 1° des Rohölparaffins.

Tabelle 3.

Ausdehnungskoeffizienten von Erdölparaffinen.

α . 1000000.

T	Nr. 1 50·5	T	Nr. 2 51·7	T	Nr. 3 53·6	T	Nr. 4 55·4	T	Nr. 5 55·4
18—25°	5108	18—25°	2927	18—25°	3747	18—25°	1114	18—25°	1152
25—40	2973	25—35	2057	25—40	2841	25—35	2247	25—35	2317
40—45	4441	35—45	3102	40—50	4389	35—40	2043	35—45	1573
45—50	1897	45—50	2836			40—45	1639	45—50	2511
		50—60	8740			45—50	3492	50—56	3415
						50—56	18069		
						56—60	575		

T	Nr. 6 56·4	T	Nr. 7 57·4	T	Nr. 8 62·0	T	Nr. 9 64·0
18—25°	2125	18—25°	1030	18—25°	4059	30—35°	842
25—40	2029	25—30	1208	25—40	2052	35—50	1072
40—45	1487	30—35	710	40—50	3432	50—60	1027
45—55	2864	35—45	1341	50—55	4315	60—67	17148
55—60	20352	45—55	1721				
		55—60	17583				

Tabelle 4.

Änderung des spezifischen Gewichtes von Erdölparaffin pro 1°.

Spez. Gew. . α . 10000000.

T	Nr. 1 50·5	T	Nr. 2 51·7	T	Nr. 3 53·6	T	Nr. 4 55·4	T	Nr. 5 55·4
18—25°	4808	18—25°	2696	18—30°	3543	18—25°	1021	18—25°	1051
25—40	2609	25—35	1857	30—40	2571	25—35	2044	25—35	2097
40—45	3864	35—45	2744	40—45	3862	35—40	1818	35—45	1391
45—50	1615	45—50	2433			40—45	1444	45—50	2186
		50—60	7394			45—50	3052	50—56	2936
						50—56	15522		
						56—60	0045		

Tabelle 4 (Fortsetzung).

T	Nr. 6 56·4	T	Nr. 7 57·4	T	Nr. 8 62·0	T	Nr. 9 64·0
18—25°	1957	18—25°	935	18—25°	3657	18—35°	7683
25—40	1841	25—30	1089	25—40	1849	35—50	9630
40—45	1309	30—35	634	40—50	3000	50—60	9089
45—56	2503	35—45	1189	50—60	3646	60—67	15056
56—60	18248	45—55	1506				
		55—60	15121				

Tabelle 5 enthält den aus den Daten von Ziętkowski berechneten Ausdehnungskoeffizienten der Braunkohlenteerparaffine.

Tabelle 5.

Ausdehnungskoeffizienten von Braunkohlenteerparaffin:

Paraffin Nr. und Schmelzpunkt	in festem Zustande T	$\alpha . 1000000$	in flüssigem Zustande T	$\alpha . 1000000$
I. 44—46°	20—30°	1061	49·7—59·8°	960
	30—35	3331	59·8—78	894
II. 46—48°	20—30	1514	56 —63	890
	30—38	1099	63 —81·5	754
III. 54—56°			63·3—64·5	145
	20—30	2154	64·5—71·8	855
	30—38	2489	71·8—79·7	868
			79·7—87·5	879
IV. 56—58°	20—30	1913	62·5—72	863
	30—40	2453	72 —79·7	851
	40—45	991	79·7—88·7	887
V. 74—76°	20—30	1037	81·5—81·9	643
	30—45	2305	81·9—89	931
	45—60	5816	89 —94·2	849

Vergleicht man die spezifischen Gewichte von Erdölparaffinen mit den Braunkohlenteerparaffinen, so sieht man, dass sie etwa von derselben Grössenordnung sind. — Die Ausdehnungskoeffizienten in festem Zustande bewegen sich zwischen 0·000991 und 0·005816 und sind etwa zehnmal so gross wie die der flüssigen Paraffine. Bei den Braunkohlenteerparaffinen ist der Ausdehnungskoeffizient im flüssigen Zustande etwa zweimal so gross wie bei den Erdölparaffinen. Im Augenblicke der Aggregatzustandsänderung tritt eine plötzliche Volumzunahme auf, die bei den meisten Kohlenwasserstoffen beobachtet wird.

Paraffinlösungen.

Die spezifischen Gewichte von Mischungen aus verschiedenen Erdöldestillaten lassen sich mit einer für die praktischen Zwecke genügen-

den Genauigkeit nach der Mischungsregel berechnen. — Es tritt dabei keine Volumänderung ein.

Engler und Boehm[1]) machten die interessante Beobachtung, dass aus einem Vaselin vom spezifischen Gewicht 0·8785 durch Fällen mit Alkoholäther 40·8 % eines festen Paraffins vom spezifischen Gewicht 0·8836 sich ausscheiden liessen, während ein Öl vom spezifischen Gewicht 0·8809 hinterblieb. Das spezifische Gewicht des Gemisches war somit bedeutend kleiner als das jedes einzelnen Bestandteiles.

Graefe[2]) hat gefunden, dass beim Lösen von 100 g feingeschabtem Weichparaffin vom Schmelzpunkt 41·8° in Benzol die Temperatur um 10° sank, das Volumen der Flüssigkeit nahm trotzdem um 10·8 ccm zu.

Nachdem die spezifischen Gewichte von verschiedenen Paraffinen bekannt waren, lag der Gedanke nahe, die Beobachtungen von Engler und Boehm und von Graefe näher zu untersuchen. Zu diesem Zwecke mussten zuerst die Dichten der anzuwendenden Lösungsmittel bestimmt werden.

Tabelle 6.

Spezifische Gewichte von Erdöldestillaten aus dem Boryslaw-Tustanowicer Rohöl.

	17°	20°	25°	35°	45°	58°
Schwerbenzin	0·7857	—	0·7790	0·7714	0·7633	0·7534
Petroleum	0·8231	0·8207	0·8170	0·8101	0·8028	0·7941
Paraffinöl	—	—	0·8688	0·8619	0·8552	0·8461
Gasöl	0·8644	—	0·8582	0·8497	0·8420	0·8320
Blauöl	0·8773	0·8760	0·8721	0·8661	0·8592	0·8514

Tabelle 7.

Ausdehnungskoeffizienten und Änderungen des spezifischen Gewichtes pro 1° von Erdöldestillaten aus dem Boryslaw-Tustanowicer Rohöl.

		17—20°	17—25°	25—35°	35—45°	45—58°
Schwerbenzin	α . 1000000	—	1075	985	1061	1010
	α . Sp. Gew. . 1000000	—	845	767	810	771
			20—25°			
Petroleum	α . 1000000	908	905	851	909	842
	α . Sp. Gew. . 1000000	747	743	695	736	676
Gasöl	α . 1000000	—	903	100	914	924
	α . Sp. Gew. . 1000000	—	780	858	776	778
Paraffinöl	α . 1000000	—	—	805	783	827
	α . Sp. Gew. . 1000000	—	—	699	675	707
			20—25°			
Blauöl	α . 1000000	491	896	692	803	704
	α . Sp. Gew. . 1000000	441	785	635	695	605

[1]) Gurwitsch, Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölbereitung, 1913, S. 74.

[2]) Loc. cit. 1910, S. 5.

Tabelle 6 enthält die beobachteten Dichten von Schwerbenzin, Petroldestillat, Blauöl und Gasöl. Sämtliche Fraktionen entstammten dem Borysław-Tustanowicer Rohöl und waren nicht raffiniert.

Die Dichten wurden im Ostwald-Sprengelschen Pyknometer, das im Thermostaten erwärmt war, bestimmt. Nachdem die Dichten der Lösungsmittel bekannt waren, wurden vier Lösungen aus je 150 ccm (bei 17°) jedes Lösungsmittels und 10 g Paraffin vom Stockpunkte 55·4° (Nr. 4) bereitet, und deren Dichten bei verschiedenen Temperaturen ebenfalls im Ostwald-Sprengelschen Pyknometer ermittelt.

Tabelle 8 enthält die erhaltenen Dichten. — Aus den bekannten spezifischen Gewichten von Paraffin und angewandten Lösungsmitteln lässt sich das spezifische Gewicht der Lösung nach der Mischungsregel berechnen.

Tabelle 8.

Spezifische Gewichte von Paraffinlösungen.

25°	35°	40°	45°	50°	53°	56°	60°	65°
10 g Paraffin in 150 ccm Petrolbenzin:								
0·7829	0·7759	0·7732	0·7684	0·7645	0·7611	0·7594	0·7565	0·7516
10 g Paraffin in 150 ccm Petroleum:								
0·8154	0·7907	—	0·8000	0·7975	0·7954	0·7937	0·7907	0·7855
10 g Paraffin in 150 ccm Gasöl:								
—	0·8471	—	0·8374	0·8327	—	0·8272	0·8230	—
10 g Paraffin in 150 ccm Spindelöl:								
—	0·8646	—	0·8590	0·8556	—	0·8542	0·8504	—

In der Tabelle 9 sind die berechneten und beobachteten Dichten zusammengestellt.

Tabelle 9.

10 g Paraffin vom Stockpunkt 55·4° gelöst in:

T	150 ccm Schwerbenzin		150 ccm Petroldestillat		150 ccm Gasöl	
	spez. Gew. gefunden	spez. Gew. berechnet	spez. Gew. gefunden	spez. Gew. berechnet	spez. Gew. gefunden	spez. Gew. berechnet
25°	0·7829	0·7927	0·8154	0·8233	0·8566	0·8617
45°	0·7684	0·7709	0·8000	0·8077	0·8374	0·8442
56°	0·7594	0·7570	0·7937	0·7945	0·8272	0·8298
60°	—	—	0·7907	0·7918	0·8230	0·8267

Der Vergleich der Kurven für das spezifische Gewicht von Paraffinlösungen in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt, dass bis zum Schmelzpunkt des Paraffins die Kurve geradlinig verläuft, in der Nähe des Schmelzpunktes bei niedrigem spezifischen Gewicht des Lösungsmittels dagegen einen Knick enthält.

Bei steigenden spezifischen Gewichten der Lösungsmittel verläuft die Kurve immer geradliniger.

Das spezifische Gewicht der Lösung lässt sich oberhalb des Schmelzpunktes des Paraffins angenähert nach der Mischungsregel berechnen.

Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit wurden die Dichten von neun Erdölparaffinen mit den Stockpunkten zwischen 50·5° und 64·0° in der Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt und mit dem aus der besprochenen Arbeit von Ziętkowski berechneten Ausdehnungskoeffizienten von Braunkohlenteerparaffinen verglichen.

Es wurde gefunden, dass die Ausdehnungskoeffizienten von Erdölparaffinen im festen Zustande zwischen 0·000842 und 0·005108 liegen, im Durchschnitt zwischen 0·001114 und 0·003492. Letztere Werte beziehen sich auf das Paraffin, aus welchem die Reinparaffine mit den erst erwähnten Ausdehnungskoeffizienten hergestellt worden sind, und können daher als Durchschnittsgrössen betrachtet werden.

Für Braunkohlenteerparaffine im flüssigen Zustande fand man, dass die Ausdehnungskoeffizienten etwa zweimal so gross sind wie die Ausdehnungskoeffizienten der Erdölparaffine. Im festen Zustande sind dagegen die Ausdehnungskoeffizienten angenähert von derselben Grössenordnung.

Es wurde gefunden, dass die Abhängigkeit des spezifischen Gewichtes von der Temperatur bei Paraffinlösungen in Lösungsmitteln von hohem spezifischem Gewicht sich durch die Gleichung ersten Grades ausdrücken lässt. Bei Paraffinlösungen mit Lösungsmitteln von niedrigem spezifischen Gewicht treten hingegen in der Nähe des Schmelzpunktes des Paraffins Abweichungen auf.

Das spezifische Gewicht der Lösung lässt sich oberhalb des Schmelzpunktes des Paraffins angenähert nach der Mischungsregel berechnen.

Anmerkung. Die Korrektur vorstehender Abhandlung konnte nur durch die Redaktion besorgt werden, da der Herr Verfasser nicht erreichbar war.

(Red. d. Zeitschr. f. physik. Chemie.)

Über Oberflächenspannungen und ihre Beziehungen zu anderen Eigenschaften von Flüssigkeiten.

Von

W. Herz.

(Eingegangen am 13. 5. 19.)

In einer Reihe ausführlicher Abhandlungen, die vornehmlich während der Jahre 1908 bis 1912 in der Zeitschrift für physikalische Chemie erschienen sind, hat Walden über die wichtige Eigenschaft der Oberflächenspannung und ihres Temperaturkoeffizienten im Zusammenhange mit dem übrigen Verhalten der Flüssigkeiten wertvolle experimentelle und theoretische Untersuchungen veröffentlicht. Die im folgenden von mir hervorgehobenen, ganz einfachen Regelmässigkeiten beziehen sich auf den gleichen Gegenstand und sind von früheren Autoren — wenn auch vielleicht erkannt — doch nicht mit der allgemein wünschenswerten Klarheit ausgesprochen worden.

Werden in homologen Reihen organischer Verbindungen die Oberflächenspannungskoeffizienten bei vergleichbaren Temperaturen z. B. den Siedepunkten zusammengestellt, so ergibt sich das einfache Resultat, dass die Koeffizienten regelmässig mit steigendem Kohlenstoffgehalt fallen. Dieses Ergebnis folgt bereits aus den Zahlen, welche im Jahre 1884 R. Schiff[1]) in seinen klassischen Untersuchungen über die Kapillarität angegeben hat. In dem von ihm verwendeten Ausdruck:

$$\alpha = \frac{a^2 s}{2}$$

bedeuten a^2 die Steighöhen in einem Rohre von 1 mm Radius und s die Dichten, so dass diese Kapillaritätskonstanten sich auf Milligramme und Millimeter beziehen. Eine ganz kleine Auswahl der Schiffschen Zahlen kann zur Begründung genügen, da auch seine übrigen Werte nur Bestätigungen der angegebenen Regelmässigkeit sind.

Die strenge Regelmässigkeit gilt jedoch nur so lange, wie der Vergleich der Flüssigkeiten bei übereinstimmenden Temperaturen durch-

[1]) Lieb. Ann. **223**, 47 (1884) u. Gazz. chim. ital. 14 (1884).

	α[1]	N[2]		α	N
Hexan	1·386	16·1	Methylalkohol	1·909	59·8
Heptan	1·205	10·5	Äthyl „	1·765	38·4
Oktan	1·096	7·7	Propyl „	1·762	29·0
Benzol	2·127	27·3			
Methylbenzol	1·846	20·1			
Äthyl „	1·710	16·2			
Propyl „	1·561	13·0			
Methylazetat	2·010	27·2	Methylpropionat	1·806	20·6
Äthyl „	1·771	20·2	Äthyl „	1·584	15·8
Propyl „	1·592	15·6	Propyl „	1·461	12·6
Isobutyl „	1·489	12·8	Isobutyl „	1·324	10·2
Isoamyl „	1·381	10·6	Isoamyl „	1·262	8·8
Äthylformiat	1·976	26·8	Amylen	1·541	22·0
„ azetat	1·771	20·2	Caprylen	1·286	11·5
„ propionat	1·584	15·6			
„ butyrat	1·454	12·6	Dimethylazetat	1·639	18·4
„ valerat	1·349	10·8	Diäthyl „	1·346	11·4

geführt wird. Stellen wir die Stoffe nicht in entsprechenden Zuständen sondern bei gleichen Temperaturen zusammen, so ist das Verhalten der Kapillaritätskonstanten viel ungleichmässiger. Abgesehen von einzelnen Ausnahmen, wo überhaupt die Regelmässigkeit gestört ist, treten bei verschiedenen Klassen von Verbindungen steigende oder fallende Gänge auf. Die Zahlen sind den Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth entnommen — mit Ausnahme der Äthylester und der Aniline, welche nach Richards und Mathews[3]) angeführt sind — und geben die Oberflächenspannungskoeffizienten γ in bezug auf Dynen/cm wieder (worin sich die Schiffschen Zahlen durch Multiplikation mit 9·813 umrechnen lassen).

Die vereinzelten Ausnahmen sind mit * bezeichnet. Abgesehen davon lässt sich sagen, dass ein mit dem Kohlenstoffgehalt steigender Gang sich zeigt bei den Alkoholen, Ketonen und Estern und ein fallender bei den Säuren, Nitrilen, aromatischen Kohlenwasserstoffen und substituierten Anilinen. Wenn daher früher von Wilhelmy[4]) der Satz ausgesprochen worden ist, dass der Koeffi-

[1]) Beim Siedepunkte.

[2]) Vgl. später.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 449 (1908); Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 8 (1908).

[4]) Pogg. Ann. **121**, 55 (1864). Vgl. auch Mendelejeff, Compt. rend. **50**, 52; **51**, 97 (1860); Duclaux, Ann. chim. phys. [5] **13**, 76 (1878); Rodenbeck, Beiblätter **4**, 104 (1880); Hock, Wien. Akad. Ber. **108**, 1516 (1900). Die Versuche

	γ	t°	N		γ	t°	N
Methylalkohol	23·02	20·0	718	Methylformiat	24·62	20·0	410
*Äthyl „	22·03	20·0	478	„ azetat	25·14	10·0	341
Propyl „	23·82	16·4	397	„ propionat	25·37	10·0	288
Butyl „	24·42	17·4	330	„ butyrat	25·56	10·0	250
Ameisensäure	34·42	46·4	747	Äthylazetat	23·87	20·0	268
Essig „	26·29	40·0	438	* „ propionat	23·32	20·0	228
*Propion „	23·54	46·4	318	„ butyrat	24·44	20·0	213
Butter „	23·75	46·5	270				
				Benzol	29·16	17·5	374
Azeton	19·68	46·4	339	Toluol	28·52	17·5	310
Methyläthylketon	21·40	41·6	296	**p*-Xylol	29·7	19·3	282
„ propylketon	22·60	46·4	258	Mesitylen	28·30	11·4	236
Azetonitril	25·43	42·8	620	Äthylanilin	36·58	20·0	302
Propio „	23·55	46·4	420	Diäthyl „	34·17	20·0	229
Butyro „	22·79	54·0	325				

zient der Oberflächenspannung durch Aufnahme von CH_2 unverändert bleibt, so ist diese Angabe weder für vergleichbare noch für gleiche Temperaturen zutreffend.

In den beiden angegebenen Tabellen zeigt eine gute Regelmässigkeit die von Schiff (l. c.) eingeführte „gehobene Molekelzahl". Diese „Molekelzahl" stellt den tausendfachen Quotienten von Oberflächenspannungskoeffizienten und Molekelgewicht vor, und die Werte dafür sind in den letzten Reihen unter N dargestellt. Ausnahmslos fallen diese Zahlen mit steigendem Molekelgewicht. Allein man darf diese einfache Beziehung nicht überschätzen, denn die Oberflächenspannungskoeffizienten variieren doch nur verhältnismässig wenig, und wenn diese sehr nahestehenden Zahlen durch die gesetzlich wachsenden Molekelgewichte dividiert werden, so muss natürlich ein stetiger Abfall auftreten.

Kehren wir nochmals zu den Koeffizienten der Oberflächenspannung bei den Siedepunkten zurück. Da in homologen Reihen organischer Verbindungen die Molekeldurchmesser mit steigendem Kohlenstoffgehalt wachsen [1]), so lässt sich die anfangs besprochene Regelmässigkeit auch so aussprechen, dass die Oberflächenspannung kleiner wird, wenn der Molekeldurchmesser steigt. Dieses Resultat liegt von vornherein sehr nahe, denn dem grösseren Molekeldurchmesser muss natürlich auch die grössere Molekeloberfläche entsprechen, und da die Oberfläche um so kleiner wird, je grösser die Oberflächenspannung ist, so

dieser Forscher, allgemeine Beziehungen aufzufinden, leiden an dem Übelstande, dass ihre Angaben sich für die verschiedenen Flüssigkeiten nicht auf vergleichbare Temperaturen beziehen.

[1]) W. Herz, Zeitschr. f. Elektrochem. 21, 373 (1915).

heisst das: in homologen Reihen organischer Verbindungen sinken mit steigendem Kohlenstoffgehalt die Oberflächenspannungen, während die Molekeloberflächen entsprechend grösser werden. Danach ist es auch selbstverständlich, dass die gehobenen Molekelanzahlen bei den höheren Gliedern einer homologen Reihe immer kleiner werden, denn die Zahlen der gehobenen Molekeln pro Einheit müssen sinken, wenn die Dimensionen der einzelnen Molekeln wachsen.

Diese Betrachtungen zeigen deutlich, dass es von Vorteil sein kann, allgemeine Regelmässigkeiten homologer Reihen mehr vom Standpunkte der Molekeldurchmesser als dem der Molekelgewichte darzustellen, denn die Oberflächenspannungen haben nichts mit dem Molekelgewicht zu tun, während ihr Zusammenhang mit dem Molekeldurchmesser deutlich ist.

Eine spezielle Bedeutung für die innere Struktur der Flüssigkeiten besitzt der Temperaturkoeffizient K der molekularen Oberflächenenergie, der nach der bekannten Gleichung von Eötvös:

$$\gamma M^{2/3} = K(T - T_K)$$

direkt zur Bestimmung des Molekularzustandes flüssiger Stoffe benutzt werden kann[1]. Dieser Faktor K zeigt in homologen Reihen bei annähernd gleichen Temperaturen ein ganz regelmässiges Ansteigen mit wachsendem Kohlenstoffgehalt, obgleich auch hier Temperaturungleichheiten und -unsicherheiten das Tatsachenmaterial störend beeinflussen.

	t^0	K		t^0	K
Methylalkohol	70·0	0·933	Ameisensäure	79·8	0·991
Äthyl „	60·0	1·172	Propionsäure	79·6	1·443
Propyl „	78·3	1·213	Buttersäure	78·6	1·47
Butyl „	77·9	1·475			
			Methyläthylketon	74·6	1·82
			„ propylketon	78·4	2·044
Azetonitril	73·5	1·44	Äthylformiat	80·0	2·020
Propio „	78·3	1·567	„ azetat	80·0	2·226
Butyro „	107·0	1·67	„ propionat	132·2	2·240

	K		K
Methylformiat	2·0419	Benzol	2·104
„ azetat	2·109	Toluol	2·10
„ propionat	2·182	Mesitylen	2·16
„ butyrat	2·220	Durol	2·14
Methylanilin	1·991	Phenol	1·73
Äthyl „	2·286	*o*-Kresol	2·10

[1]) Vgl. dazu auch die anfangs erwähnten Abhandlungen von Walden.

	K
Chloroform	2·010
Tetrachlorkohlenstoff	2·105

Der Wert von rund 2 für k gilt für normale, nicht assoziierte Flüssigkeiten, während kleinere Zahlen auf eine Polymerisation deuten. Das Ergebnis dieser Zusammenstellung würde also derart auszudrücken sein, dass die Neigung zur Molekelassoziation in einer homologen Reihe mit wachsender Kohlenstoffanzahl sinkt. Tatsächlich ist die Polymerisation der ersten Glieder mancher homologer Reihen im Gegensatz zu den höheren Vertretern nach verschiedenen Methoden sichergestellt[1]).

In mehreren Abhandlungen hat Richards auf Grund seiner Theorie von den kompressiblen Atomen theoretisch abzuleiten und experimentell zu bestätigen sich bestrebt, dass Oberflächenspannung und Kompressibilität umgekehrt proportional gehen. Die allgemeine Gültigkeit dieser Annahme vorausgesetzt, müssten gemäss unseren Erfahrungen über die Oberflächenspannungen die Kompressibilitäten bei den Siedepunkten in homologen Reihen mit wachsender Kohlenstoffanzahl steigen. Eine ausgedehnte Prüfung dieser Forderung ist nicht möglich, da die Daten über die Kompressibilitäten organischer Flüssigkeiten verhältnismässig wenig zahlreich sind, und ich muss mich bei dem Vergleich von Oberflächenspannung γ und Kompressibilität β auf die folgenden wenigen Beispiele beschränken, die sich nicht auf die Siedepunkte, sondern auf annähernd gleiche Temperaturen beziehen.

	γ	bei t^0	β	bei t^0
Methylalkohol	23·02	20·0	$120 \cdot 10^{-6}$	18·1
Äthyl „	22·03	20·0	101 „	20·18
Propyl „	23·82	16·4	97 „	17·70
Butyl „	24·42	17·4	—	—
Methylformiat	24·62	20·0	—	—
„ azetat	25·14	10·0	97 „	14·3
„ propionat	25·37	10·0	—	—
„ butyrat	25·56	10·0	89 „	10·0
„ valerat	—	—	91 „	10·0
Äthylazetat	23·87	20·0	81·6 „	20·0
„ propionat	23·32	20·0	78·8 „	20·0
„ butyrat	24·44	20·0	76·9 „	20·0
Benzol	29·16	17·5	90·0 „	16·0
Toluol	28·52	17·5	79·0 „	10·0
p-Xylol	29·7	19·3	74·0 „	10·0
Äthylanilin	36·58	20·0	45·89 „	20·0
Diäthyl „	34·17	20·0	49·79 „	20·0

[1]) Isomere Flüssigkeiten haben verschiedene K-Werte.

Im allgemeinen ist der umgekehrte Gang der Oberflächenspannungskoeffizienten und der Kompressibilitäten nicht zu verkennen, und so bestätigt diese Tabelle die Richtigkeit der Richardsschen Regel, wenn auch gelegentliche Ausnahmen auftreten, die wohl hauptsächlich den nicht vergleichbaren Temperaturen zuzuschreiben sind. Die allgemeine Regelmässigkeit der Oberfächenspannungskoeffizienten bei den Siedetemperaturen konnte derart ausgedrückt werden, dass die Oberflächenspannungen mit wachsendem Molekeldurchmesser sinken; die Kompressibilitäten müssen also entsprechend grösser werden. Mit wachsendem Molekeldurchmesser sinkt die Anzahl der Molekeln pro Einheit; die Kompressibilitäten erscheinen also um so grösser, je weniger Molekeln vorhanden sind.

Zusammenfassung.

In homologen Reihen organischer Verbindungen sinken die Oberflächenspannungen mit steigendem Kohlenstoffgehalt, während die Molekeloberflächen entsprechend grösser werden. Der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie bei gleichen Temperaturen steigt in homologen Reihen mit der Kohlenstoffanzahl, woraus man schliessen kann, dass die Neigung zur Molekelassoziation bei den höheren Gliedern einer Reihe geringer als bei den niederen ist. Die Regel von Richards, dass Oberflächenspannung und Kompressibilität umgekehrt proportional sind, wird durch Vergleich der zusammengehörigen Werte in homologen Reihen bestätigt. Die Kompressibilitäten sind um so grösser, je weniger Molekeln in der Einheit vorhanden sind.

Physikalisch-chemische Abteilung der Universität.
Breslau, den 2. April 1919.

Notiz über die langsame, teilweise Umwandlung einer wässerigen Lösung von Maleinsäure in Fumarsäure bei Zimmertemperatur und Lichtabschluss.

Von

Anton Kailan.

(Eingegangen am 7. 5. 19.)

Vor einigen Jahren konnte ich zeigen[1]), dass bei der Bestrahlung mit einer Quarzquecksilberlampe das von beiden Seiten erreichbare Gleichgewicht zwischen Fumar- und Maleinsäure bei 45—50° in fünftelmolaren wässerigen Lösungen bei 75%, in zwanzigstelmolaren bei 79% Maleinsäure liegt. Gelegentlich der Messung der Leitfähigkeit einer etwa 0·02 molaren wässerigen Maleinsäurelösung, die aus einer 0·4 molaren seither, d. i. durch mehr als fünf Jahre, in einem Schranke in einem Arbeitsraum des hiesigen Radiuminstituts aufbewahrten Lösung bereitet worden war, ergab sich nunmehr ein etwas kleinerer Wert als dem Gehalt an Maleinsäure entsprach, woraus auf eine teilweise Umwandlung der letzteren in Fumarsäure geschlossen werden mußte.

Um eine Wirkung der γ-Strahlen konnte es sich dabei nicht handeln, denn bei meinen Versuchen über den Einfluss der durchdringenden Strahlen auf wässerige Fumar- und Maleinsäurelösungen[2]), war das Leitvermögen der Lösungen der Blindversuche unverändert geblieben, obwohl diese durch $4^1/_2$ Monate einer weit stärkeren γ-Strahlung beständig ausgesetzt waren, als dies nur hin und wieder in dem nichtverseuchten Arbeitsraume der Fall war.

Die aus fester Fumarsäure, die gleich lange Zeit in einem farblosen Pulverglase im zerstreuten Tageslichte im gleichen Raume aufbewahrt worden war, bereiteten Lösungen ergaben dagegen nur eine ganz geringfügige, die möglichen Versuchsfehler nicht übersteigende Zu-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 333 (1914); vgl. Ciamician und Silber; Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 4266 (1903) und Stoermer ebenda **42**, 4870 (1909), **44**, 660 (1911); **46**, 276 (1913).

[2]) Wien. akad. Sitzungsber. **123**, IIa, 1427 (1914).

nahme der Leitfähigkeit, entsprechend keiner oder nur einer ganz unbedeutenden Umwandlung in Maleinsäure. Dies deckt sich auch mit meiner früheren Beobachtung[1]), wonach feste Fumarsäure bei 48 stündiger Bestrahlung mit einer Quarzquecksilberlampe in 8 cm Abstand keine merkliche Umwandlung in Maleinsäure erfährt.

In den nachstehenden Tabellen bedeutet A die Konzentration in Molen pro Liter bei 25°, a den Verbrauch an cm³ 0·06830 normaler Barytlauge für 20·12 cm³ Lösung, μ_v die gemessene, μ'_v die auf die Konzentrationen von 0·02132 bzw. 0·01066 umgerechnete molare Leitfähigkeit in reziproken Ohm, $^0/_0 M$ den aus dieser berechneten Prozentgehalt an Maleinsäure.

Gemessen wurden je 10 cm³ Lösung bei 25°. Bezüglich der sonstigen Versuchsanordnung muss auf die eingangs erwähnte Abhandlung verwiesen werden. Zum leichteren Vergleiche werden aus dieser in der Tabelle 1 die hier in Betracht kommenden Werte für Lösungen von Fumar- und Maleinsäure und Mischungen von beiden wiederholt.

Tabelle 1.

μ_{v_1} für $A = 0·02132$; μ_{v_2} für $A = 0·01066$.

$^0/_0 M$	0	1·56	3·125	12·5	25	50	93·75	96·875	98·44	100
μ_{v_1}	72·81[2])	74·68	76·62	88·36	104·8	138·75[3])	195·1	198·9	201·1	202·6[4])
μ_{v_2}	98·68[5])	—	102·0	114·5	131·6	168·6	235·7	240·3	—	245·1[6])

Es werden nun zunächst die Messungen angeführt, die mit den aus der eingangs erwähnten Fumarsäure bereiteten Lösungen vorgenommen wurden. D ist $\mu'_v - \mu_{v_1}$ bzw. $\mu'_v - \mu_{v_2}$.

Tabelle 2.

Nr.	a	A	μ_v	μ'_v	D	$^0/_0 M$	$^0/_0 M$ im Mittel
1	12·58	0·02135	73·25	73·29	+ 0·48	0·40	0·30
		0·01068	99·28	99·34	+ 0·66	0·62	
2	12·49	0·02116	73·57	73·35	+ 0·54	0·44	
		0·01058	98·65	98·38	— 0·30	— 0·28	
3	12·49	0·02116	73·50	73·28	+ 0·47	0·40	
		0·01058	99·15	98·88	+ 0·20	0·19	

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 87, 354 (1914).

[2]) Mittel aus 72·70, 72·73, 72·67, 73·13.

[3]) Mittel aus 138·7, 138·8.

[4]) Mittel aus 202·0, 203·2.

[5]) Mittel aus 98·94, 98·57, 98·53.

[6]) Mittel aus 243·8, 246·4.

Die Abweichungen liegen bis auf eine im Sinne einer Zunahme der Leitfähigkeit, doch übersteigen sie nicht die möglichen Messungsfehler; waren sie reell, so hatten sich 0·3% Fumarsäure in Maleinsäure umgewandelt.

Der Titer der eingangs erwähnten Maleinsäurelösung hatte sich gegenüber dem seinerzeit ermittelten Werte im Laufe der 5 Jahre nur um wenig geändert. Von der auf 25° vorgewärmten Lösung waren damals für 10·047 cm³ 102·4 cm³ einer 0·07797-normalen Barytlauge verbraucht worden entsprechend 0·3974 Molen im Liter; nunmehr wurden für 5·029 cm³ 58·88 cm³ 0·06830-norm. Barytlauge verbraucht entsprechend 0·3998 Molen; 10·047 cm³ hinterliessen nach dem Verdunsten bei Zimmertemperatur — reduziert auf den luftleeren Raum — 0·4662 g Rückstand, während sich für $C_4H_4O_4$ 0·4660 g berechneten, was bewies, dass ein — freilich auch mit einer Titerabnahme verbundener — Zerfall in Acrylsäure und Kohlensäure nicht eingetreten war. Die Schmelzpunktbestimmung im Kapillarrohr ergab 128·5—129°, während in der Literatur für Maleinsäure 130° angegeben wird.

Nachstehend werden nun die Messungsreihen mitgeteilt, die mit den durch Verdünnung obiger Lösung erhaltenen Lösungen durchgeführt wurden.

Tabelle 3.

Nr.	a	A	μ_v	%M	%M im Mittel
1	12·55	0·02131	199·4	97·23	96·26
		0·01066	238·9	95·92	
2	12·55	0·02131	198·3	96·38	
		0·01066	238·3	95·51	

Aus obigen Messungen erkennt man, dass hier zweifellos eine Abnahme der μ_v stattgefunden hat und zwar entspricht sie einer Umwandlung von etwa 4% der vorhandenen Maleinsäure in Fumarsäure.

Schliesslich führe ich noch einige Leitfähigkeitsmessungen an, die sich auf Mischungen der hier verwendeten Fumar- und Maleinsäurelösungen beziehen. Unter %M_I bzw. %M_{II} stehen die unter der Annahme berechneten Werte, dass die verwendete Fumarsäure unverändert geblieben war, bzw. sich zu 0·3% in Maleinsäure verwandelt hatte. M bedeutet Malein-, F Fumarsäurelösung.

Tabelle 4.

Nr.	Mischungs-verhältnis	a	A	μ_v	%M	%M Mittel	%M_I	%M_{II}
1	$1M+1F$	12·56	0·02132	136·2	48·12	48·35	48·13	48·28
			0·01066	166·5	48·58			
2	$1M+3F$	12·56	0·02132	103·6	24·08	24·10	24·07	24·29
			0·01066	130·4	24·12			

Der Versuch 2 mit der grösseren Menge Fumarsäure spricht eher dafür, dass letztere unverändert geblieben ist, doch sind die Unterschiede zwischen den $\%M_{I}$ und $\%M_{II}$ zu gering, um die Frage entscheiden zu können. Jedenfalls ist die Übereinstimmung zwischen dem aus den unmittelbaren Messungen und dem auf die eine oder andere Art aus dem Mischungsverhältnisse abgeleiteten Prozentgehalt an Maleinsäure eine befriedigende.

Es findet also auch im Dunkeln in wässerigen Lösungen eine allerdings sehr langsam vor sich gehende teilweise Umwandlung von Maleinsäure in Fumarsäure statt.

Wien, im April 1919.

Aufruf von Bewerbern um ein Stipendium aus der „van 't Hoff-Stiftung", zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie.

In Zusammenhang mit den Vorschriften der „van 't Hoff-Stiftung", gegründet am 28. Juni 1913, wird folgendes zur Kenntnis der Interessenten gebracht:

Die Stiftung, welche in Amsterdam ihren Sitz hat, und deren Verwaltung bei der Königlichen Akademie der Wissenschaften beruht, hat den Zweck, jedes Jahr vor dem ersten März aus den Zinsen des Kapitals an Forscher auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie Unterstützung zu gewähren. Reflektanten haben sich vor dem dem oben erwähnten Datum vorangehenden 1. November anzumelden bei der Kommission, welche mit der Beurteilung der eingelaufenen Anfragen sowie mit der Zuerteilung der Beträge beauftragt ist.

Diese Kommission ist zurzeit folgendermassen zusammengesetzt: A. F. Holleman, Vorsitzender; S. Hoogewerff; A. Smits; E. H. Büchner, Schriftführer. Die Kommission hat die Befugnis, noch andere Mitglieder zur Mitbeurteilung der Anfragen zu ernennen, jedesmal für höchstens ein Jahr.

Die Namen derjenigen, welchen eine Unterstützung gewährt worden ist, werden öffentlich bekannt gemacht. Die betreffenden Personen werden gebeten, einige Exemplare ihrer betreffenden Arbeiten der Kommission zuzustellen. Sie sind übrigens völlig frei in der Wahl der Form oder des Organs, worin sie die Resultate ihrer Forschungen zu veröffentlichen wünschen, wenn nur dabei mitgeteilt wird, dass die betreffenden Untersuchungen mit Unterstützung der „van 't Hoff-Stiftung angestellt worden sind.

Die für das Jahr 1920 verfügbaren Gelder belaufen sich auf ungefähr 6000 Mark. Bewerbungen sind, eingeschrieben per Post, mit

detaillierter Angabe des Zweckes, zu welchem die Gelder, deren Betrag ausdrücklich anzugeben ist, benutzt werden sollen, und der Gründe, aus welchen die Betreffenden auf eine Unterstützung Anspruch machen, zu richten an: Het Bestuur der Koninklyke Akademie van Wetenschappen, bestemd voor de Commissie van het „van 't Hoff-fonds", Trippenhuis, Kloveniersburgwal, te Amsterdam. Dieselben müssen vor dem 1. November 1919 eingelaufen sein.

Die Kommission der „van 't Hoff-Stiftung",
A. F. Holleman, Vorsitzender.
E. H. Büchner, Schriftführer.

Amsterdam, Mai 1919.

Über eine Beziehung zwischen Reichweite und Lebensdauer der α-Strahler.

Von

F. Kirchhof.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 10. 18.)

Die Reichweite der α-Strahler in Luft ist eines der besten Charakteristika radioaktiver Stoffe.

Eine flüchtige Betrachtung der Reichweiten der α-Strahler lehrt, dass das kurzlebigste Zwischenglied der *Ra*-Familie, RaC_2 von allen Gliedern die grösste Reichweite besitzt, ebenso wie das ihm entsprechende ThC_2 von allen Zerfallsprodukten der *Th*-Reihe. Hingegen besitzen die langlebigen Muttersubstanzen *UI* und *Th* die kleinsten Reichweiten in ihren Familien.

Es handelt sich darum, ob diese Erscheinung ein blosser Zufall sei, oder ob ihr allgemeine Gültigkeit zukomme.

Stellen wir die zusammengehörigen Werte von Reichweite und Lebensdauer der bis jetzt bekannten α-Strahler der drei Familien des *Ra*, *Th* und *Ac* zusammen, so erhalten wir die folgende Übersicht[1]):

Ra-Reihe				*Th*-Reihe				*Ac*-Reihe			
Vertreter	At.-Gew.	Halbe Lebensdauer	Reichweite cm	Vertreter	At.-Gew.	Halbe Lebensdauer	Reichweite cm	Vertreter	At.-Gew.	Halbe Lebensdauer	Reichweite cm
UI	238	5×10^{9} J.	2·50	*Th*	232	$1{\cdot}3\times10^{10}$ J.	2·72	*AcX*	222[2])	11·6 T.	4·40
UII	234	2×10^{6} „	2·90	*RaTh*	228	737 T.	3·87	*RaAc*	226	19·5 „ (?)	4·60
Io	230	2×10^{5} „	3·00	*ThX*	224	3·7 „	4·30	AcC_1	210	2·15 Min.	5·40
Ra	226	2×10^{3} „	3·30	ThC_1	212	60 Min.	4·80	*AcEm*	218	3·9 Sek.	5·70
RaF(Po)	210	136 T.	3·77	*ThEm*	220	53 Sek.	5·00	AcC_2	210	ca.3×10^{-3} „	6·40
Em(Nt)	222	3·85 „	4·16	*ThA*	216	0·14 „	5·70	*AcA*	214	2×10^{-3} „	6·50
RaA	218	3·0 Min.	4·75	ThC_2	212	ca.10^{-12} „	8·6				
RaC_1	214	19·5 „ (?)	6·94								
RaC_2	214	10^{-6} Sek.	6·99								

[1]) Die obigen Angaben sind dem Lehrbuch der praktischen Physik von Friedr. Kohlrausch, 12. Aufl. 1914, S. 654 und 655, entnommen.

[2]) Unter der Annahme, dass dem Aktinium das Atomgewicht 226 zukommt.

Die Zusammenstellung zeigt, daß sich sowohl Reichweite als auch Lebensdauer der übrigen α-Strahler zwischen die entsprechenden Werte der bereits angeführten Extreme einordnen lassen.

Fig. 1.

Fig. 2.

Tragen wir die zusammengehörigen Werte für die einzelnen Elemente der drei Familien auf die gleiche Zeiteinheit bezogen in ein Koordinatensystem ein, so ergeben sich durch Verbindung der entsprechenden Punkte die in Fig. 1 dargestellten Kurven.

Wir sehen, wie dies bereits die Tabelle andeutet, dass für jede Familie eine eigene Kurve existiert, ferner, daß bei einer kleinen Abnahme der Reichweite, von den kurzlebigsten Gliedern ausgehend, die Lebensdauer anfangs sehr rasch, dann allmählich zunimmt.

Über den endgültigen Verlauf der Kurven gibt uns diese Art der Darstellung keinen Aufschluss. Hiervon erhalten wir ein klareres Bild, wenn wir an Stelle der absoluten Werte die Logarithmen der zusammengehörigen Grössen eintragen (Fig. 2)[1]).

Aus den so erhaltenen Kurven lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Der Verlauf der Kurven deutet darauf hin, dass bei Abnahme der Reichweite auf Null die Lebensdauer nicht, wie man im vorhinein annehmen sollte, ins Unendliche wächst, sondern einem grossen, aber immerhin endlichen Wert zustrebt, der sich durch Extrapolation ungefähr von der Größenordnung 10^{15}—10^{18} Jahre ergibt.

Wenden wir dieses Resultat z. B. auf das Endprodukt der *Ra*-Reihe, *RaG*, an, so ist dessen Lebensdauer nicht mehr als unbegrenzt anzunehmen, sondern höchstwahrscheinlich von der angeführten Grössenordnung. Innerhalb dieses Zeitraumes tritt auch ohne messbare Strahlung (Reichweite Null) ein weiterer Zerfall des Atoms ein.

Je kurzlebiger anderseits ein α-Strahler ist, desto grösser ist die Intensität, mit welcher die beim Zerfall abgeschleuderten α-Teilchen fortgestossen werden. Die Reichweite ist somit als ein Mass der Kräfte, welche die Stabilität eines Atoms regeln, anzusehen.

Was das Verhältnis der Reichweite bzw. Lebensdauer zum Atomgewicht betrifft, so scheint keine einfache Beziehung zwischen diesen zu bestehen[2]). So sehen wir, dass innerhalb der drei Familien Elemente mit kleineren Atomgewichten sowohl milliardenmal kürzere als auch ebensovielmal längere Lebensdauer besitzen können, als die Elemente mit den höchsten Atomgewichten. Die Stabilität der Atome selbst scheint einem periodischen Gesetz unterworfen zu sein.

Aus der Tabelle ist noch zu ersehen, dass Reichweite und Lebens-

---

[1]) Zur Zeit der Abfassung der vorliegenden Abhandlung waren dem Verf., da er bis dahin im Felde gestanden war, die gleichgerichteten Untersuchungen und Ergebnisse H. Geigers und J. M. Nutalls: Phil. Mag. [6] 22, 613 (1911); ibid. [6] **23**, 439 (1912); ibid. [7] **24**, 647 (1912), ferner die noch früheren E. Rutherfords: Phil. Mag. [6] **13**, 110 (1907) sowie die späteren A. H. Wilsons: Phil. Mag. [6] **23**, 981 (1912) und R. Swinnes: Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 142 (1913), ebenso die theoretischen Begründungen F. A. Lindemanns: Phil. Mag. [6] **30**, 560 (1915) unbekannt. Von den genannten Arbeiten erhielt er erst durch eine freundliche Mitteilung Prof. Dr. St. Meyers sowie durch dessen Werk: Die Radioaktivität (St. Meyer und E. v. Schweidler) Kenntnis. Für die vorliegenden Folgerungen gelten cet. par. die kritischen Bemerkungen St. Meyers im genannten Werk.

[2]) S. indessen Phil. Mag. **22**, 613 (1911); **23**, 439 (1912); Phys. Zeitschr. **13**, 14 (1912).

dauer homologer (isotoper) Elemente nicht immer von der gleichen Grössenordnung sind, sondern mehr oder weniger von der Zugehörigkeit zur einen oder anderen Familie abhängen.

Immerhin zeigen die homologen Glieder auch hinsichtlich dieser Grössen viel Übereinstimmung. Besonders zwischen denen der *Th*- und *Ac*-Familie ist sie weitgehend.

Schliesslich erscheint mir die Schlussfolgerung nicht unberechtigt, dass auch die übrigen bekannten inaktiven Elemente eine begrenzte Lebensdauer (wahrscheinlich von der früher angeführten Grössenordnung) besitzen müssen. Da Blei somit instabil erscheint, muss der Zerfall über dasselbe hinaus weitergehen. Sämtliche übrigen Elemente ergeben sich sodann als Zerfallsprodukte einer der drei radioaktiven Familien des Radium, Thorium oder Aktinium.

Über eine Modifikation des Bohrschen Atommodells.

Von

F. Kirchhof, Wien.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 13. 5. 19.)

Der Möglichkeiten, wie die äusseren Elektronen auf Grund des Bohrschen Atommodells um einen Kern von einer grösseren Zahl von positiven Ladungen angeordnet sind, existieren begreiflicherweise so viele, dass ein Kriterium für die eine oder andere Annahme bisher nicht vorliegt. Man vermutet, dass die Elektronen in Ringen um den Kern angeordnet sind, aber über die Zahl und Besetzung der Ringe herrscht keinerlei Sicherheit.

Indessen hat man diesbezüglich doch gewisse Anhaltspunkte. Einen solchen bietet einmal das periodische System der Elemente, welches zeigt, dass die Atome der neunten Stelle der 8-gliedrigen Perioden wieder Übereinstimmung mit denen der ersten Stelle aufweisen, dass also bei diesen (kleinen) Perioden eine Periodizität mit der Ziffer 8 vorliegt. Einen weiteren Anhaltspunkt gibt die Wertigkeit der Elemente (z. B. gegen H), welche in den kleinen Perioden von 0 bis 4 steigt und dann wieder bis 0 fällt, wenn man in der Reihe der wachsenden Ordnungszahlen weitergeht.

Danach gab N. Bohr[1]) für die ersten 24 Elemente (H bis Cr) eine Anordnung der Ringelektronen, die in der folgenden Tabelle 1 wiedergegeben ist.

Die vertikalen Kolonnen zeigen die aufeinanderfolgenden Ringe um die Kerne an, vom innersten angefangen, die Zahlen in denselben bedeuten die Zahl der Elektronen, welche auf jedem Ring vorhanden gedacht werden. Die Gesamtzahl derselben ist natürlich immer gleich der Moseleyschen Ordnungszahl der Atome.

---

[1]) St. Meyer und E. Schweidler, Radioaktivität.

Tabelle 1.

O. Z.	Elem.	1. Ring	2. Ring	3. Ring	4. Ring	5. Ring	6. Ring
1	*H*	1					
2	*He*	2					
3	*Li*	2	1				
4	*Be*	2	2				
5	*B*	2	3				
6	*C*	2	4				
7	*N*	4	3				
8	*O*	4	2	2			
9	*F*	4	4	1			
10	*Ne*	8	2	—			
11	*Na*	8	2	1			
12	*Mg*	8	2	2			
13	*Al*	8	2	3			
14	*Si*	8	4	4			
15	*P*	8	4	3			
16	*S*	8	4	2	2		
17	*Cl*	8	4	4	1		
18	*A*	8	8	—			
19	*K*	8	8	2	1		
20	*Ca*	8	8	2	2		
21	*Sc*	8	8	2	3		
22	*Ti*	8	8	2	4		
23	*V*	8	8	4	3		
24	*Cr*	8	8	4	2	2	

Auf Grund der Bohrschen Vorstellungen, nach welchen die äussersten Elektronenringe den chemischen Charakter, vor allem die Wertigkeit bestimmen, geben die vorstehenden Anordnungen keine genügende Rechenschaft über das Verhalten der einzelnen Elementtypen. So müssten sich nach der Bohrschen Anordnung *P* und *V*, ebenso *S* und *Cr* usw. zumindestens chemisch identisch verhalten. Noch weniger scheint es erklärlich, warum elektropositive bzw. elektronegative Elemente, trotz gleicher Zahl und Anordnung der Elektronen in den letzten Ringen, tatsächlich so verschieden sind, wie z. B. *Ca* und *S*. Ferner gibt die Bohrsche Vorstellung keinen Anhaltspunkt für die Erklärung der maximalen Wertigkeit einer Reihe von Elementen. So ist wohl ersichtlich, dass *P* zwar 3-wertig, nicht aber auch 5-wertig auftreten kann, *Cl* wohl 1-wertig, unter Zuhilfenahme des 3. Ringes auch 5-wertig, aber nicht auch 3-wertig erscheinen kann.

Man könnte eben die Annahme machen, dass Elektronen aus weiter nach innen gelegenen Ringen nach dem äussersten Ring ge-

langen können, wo sie dann die „Valenzelektronen" desselben vermehren und hierdurch eine Steigerung der Wertigkeit bewirken könnten. Auch wäre der Fall denkbar, dass umgekehrt die Elektronen des 2. Ringes von aussen gerechnet, in den nächstfolgenden inneren gelangen könnten, was wohl das Auftreten der Maximalvalenzen bei einigen Elementen, z. B. die maximale 6-Wertigkeit des *S* plausibel machen würde.

Eine andere Hypothese der Elektronenanordnung, welche auf Grund der charakteristischen Röntgenspektren aufgestellt wurde, rührt von P. Debye her. Sie gibt dem innersten Ring immer 3 Elektronen, dem nächsten, sobald er sich gebildet hat, 7, dem dritten 8 Elektronen usw., und nimmt an, dass jeder einmal voll ausgebildete Ring bei den folgenden Elementen immer wiederkehrt, dass bei diesen bloss eine weitere Anlagerung in einem folgenden Ring bis zu einer bestimmten Höchstzahl auftritt.

Diese Auffassung, welche ein experimentelles Analogon in den bekannten Anordnungen frei schwimmender Magnete A. Meyers hat, teilt im Prinzip auch Verfasser. Er sucht aber auch den periodischen Erscheinungen, wie sie durch das Mendelejeffsche System zum Ausdruck kommen, gerecht zu werden. Die Elektronenanordnungen in den beiden äussersten Ringen müssen demnach eine solche Periodizität zum Ausdruck bringen, wie sie durch die Wiederkehr der kleinen, resp. grossen Perioden in Erscheinung tritt. Aber auch rein physikalische Erscheinungen, wie z. B. die Dichte, oder Unstetigkeit der Atomvolumenkurve, sollen durch die Elektronenanordnungen einigermassen zum Ausdruck kommen.

In der folgenden Tabelle 2 (siehe S. 626 und 627) wurde der Versuch gemacht, eine Elektronenanordnung auf Grund der eben angedeuteten Verhältnisse zu geben.

Die umseitig wiedergegebene Anordnung stützt sich in erster Linie auf die Annahme, dass die Maximalzahl der Elektronen im äussersten Ring 8 beträgt. Diese Zahl ist gleichzeitig als die Grenzzahl der im äussersten Ring beherbergbaren Elektronen plus Atomen anzusehen. So können z. B. *C* und *Si* noch 4, *N* und *P* noch 3, *O* und *S* noch 2 elektropositive Atome in den äussersten Ring in fester Bindung aufnehmen, während *F* und *Cl* nur 1 Atom, *Ne* und *A* keines mehr aufzunehmen imstande sind. Die Hauptvalenzen der elektronegativen und neutralen Elemente (der 8-gliedrigen Perioden) sind demnach die Differenzen zwischen der Zahl 8 und der Elektronenzahl in ihrem äussersten Ring. Dies ist gleichzeitig die Erklärung für die Abeggsche

Tabelle 2.

Das periodische System der Elemente nach dem m

Gruppe des Mendelejeff-Systems	Elem.	Ring 1.	Ring 2.	Elem.	Ring 1.	2.	3.	4.	5.	Elem.	Ring 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	Elem.
Reihe d. M. S.	*He*	2					2, 3							4, 5				
I b (1.—5. 8-gliedrige Per.)	*Li*	„	1	*Na*	2	8[1]	1			(*Cu*)	2	8	12[2]	6	1	(*Cu*)		*Ag*
II b	*Be*	„	2	*Mg*	„	„	2			*Zn*	„	„	„	„	2			*Cd*
III b	*B*	„	3	*Al*	„	„	3			*Ga*	„	„	„	„ (8)	3 (1)			*In*
IV b	*C*	„	4	*Si*	„	„	4			*Ge*	„	„	„	„ (8)	4 (2)			*Sn*
V b	*N*	„	5	*P*	„	„	5			*As*	„	„	„	„	5			*Sb*
VI b	*O*	„	6	*S*	„	„	6			*Se*	„	„	„	„	6			*Te*
VII b	*F*	„	7	*Cl*	„	„	7			*Br*	„	„	„	„	7			*J*
0	*Ne*	„	8	*A*	„	„	8			*Kr*	„	„	„	„	8			*X*
I a				*K*	„	„	„	1		*Rb*	„	„	„	„	„	1		*Cs*
II a		1. u. 2. 10-gliedrige Periode		*Ca*	„	„	„	2		*Sr*	„	„	„	„	„	2		*Ba*
III a				*Se*	„	„	„	3		*Y*	„	„	„	„	„	3		*La*
IV a				*Ti*	„	„	„	4		*Zr*	„	„	„	„	„	4		*Ce*
V a				*V*	„	„	„	3	2	*Nb*	„	„	„		,	3	2	*Pr*
VI a				*Cr*	„	„	„	4	2	*Mo*	„	„	„	,	„	4	2	*Nd*
VII a				*Mn*	„	„	„	5	2	—	„	„	„	„	„	5	2	—
VIII				*Fe*	„	„	„	6	2	*Ru*	„	„	„	„	„	6	2	*Sm*
VIII				*Co*	„	„	9	6	2	*Rh*	„	„	„	„	9	6	2	*Eu*
VIII				*Ni*	„	„	10	6	2	*Pd*	„	„	„	„	10	6	2	*Gd*
VIII				*Cu*	„	„	11	6	2	(*Ag*)	„	„	„	,	12	6	1	*Tb*
																		Ds
																		Ho
																		Er
																		Tu
																		Ad
																		Lu
																		—
																		Ta
																		W
																		Os
																		Ir
																		Pt
																		Au

Regel, derzufolge die Summe der Haupt- und Kontravalenzen der meisten Elemente eine Konstante und zwar 8 ist. Die Kontravalenzen der Elemente der 8-gliedrigen Perioden sind demnach bedingt durch die Elektronenzahl im äussersten Ring; sie ist z. B. bei *N* und *P* 5, bei *S* 6, bei *Cl* 7.

Auf Grund dieser Auffassung ist es nun auch möglich, uns eine Vorstellung vom Bau einfacher Verbindungen zu machen. Einem der einfachsten zusammengesetzten Körper, der Wassermolekel, scheint dem-

[1]) Vermutliche Charakteristik für die *K*-Serie.
[2]) „ „ „ *L*

Tabelle 2 (Fortsetzung).

dem modifizierten Bohrschen Atommodell.

Elem.	Ring 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
				6, 7 (8) 9					
Ag	2	8	12	6	12	6	1		
Cd	„	„	„	„	„	„	2		
In	„	„	„	„	„	„	(8) 3 (1)		
Sn	„	„	„	„	„	„	(8) 4 (2)		
Sb	„	„	„	„	„	„	5		
Te	„	„	„	„	„	„	6		
J	„	„	„	„	„	„	7		
X	„	„	„	„	„	„	8		
Cs	„	„	„	„	„	„	„	1	
Ba	„	„	„	„	„	„	„	2	
La	„	„	„	„	„	„	„	3	
Ce	„	„	„	„	„	„	„	4	
Pr	„	„	„	„	„	8	„	3	
Nd	„	„	„	„	„	9	„	3	
—	„	„	„	„	„	10	„	3	
Sm	„	„	„	„	„	11	„	3	
Eu	„	„	„	„	„	12	„	3	
Gd	„	„	„	7	„	„	„	3	
Tb	„	„	„	8	„	„	„	3	
Ds	„	„	„	9	„	„	„	3	
Ho	„	„	„	10	„	„	„	3	
Er	„	„	„	11	„	„	„	3	
Tu	„	„	„	12	„	„	„	3	
Ad	„	„	„	13	„	„	„	3	
Lu	„	„	„	14	„	„	„	3	
—	„	„	„	14	„	„	„	4	
Ta	„	„	„	14	„	„	„	3	2
W	„	„	„	„	„	„	„	4	2
Os	„	„	„	„	„	„	„	5	2
Ir	„	„	„	„	„	„	9	6	2
Pt	„	„	„	„	„	„	10	6	2
Au	„	„	„	„	„	„	12 (10)	6	1 (3)

Interperiode d. selt. Erdelemente (Pr bis —)

14-gliedrig

3. 10-gliedrige Periode

Elem.	Ring 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
						10, 11					
(*Au*)	2	8	12	14[1]	12	12	12	6	1		
Hg	„	„	„	„	„	„	„	„	2		
Tl	„	„	„	„	„	„	„	„	(8) 3 (1)		
Pb	„	„	„	„	„	„	„	„	(8) 4 (2)		
Bi	„	„	„	„	„	„	„	„	(8) 5 (3)		
Po	„	„	„	„	„	„	„	„	(8) 6 (4)		
—	„	„	„	„	„	„	„	„	7		
Em	„	„	„	„	„	„	„	„	8		
—	„	„	„	„	„	„	„	„	„	1	
Ra	„	„	„	„	„	„	„	„	„	2	
Ac	„	„	„	„	„	„	„	„	„	3	
Th	„	„	„	„	„	„	„	„	„	4	
Bv	„	„	„	„	„	„	„	„	„	5	1
U	„	„	„	„	„	„	„	„	„	4	2

nach folgende Struktur zuzukommen: Im äussersten Elektronenring des *O*-Atoms können höchstens noch 2 Atome eines elektropositiven Elementes, also auch *H* aufgenommen werden. Letzterer besitzt ein negatives Elektron, welches den Kern umkreist. Die chemische Vereinigung von H_2 und O haben wir uns so vorzustellen, dass die 2 *H*-Atome, und zwar deren Kerne, die noch besetzbaren Stellen im äussersten Elektronenring des *O* Atoms einnehmen, was durch die folgende Figur bildlich zum Ausdruck kommen soll.

[1]) Vermutliche Charakteristik für die *M*-Serie.

Den anderen einfachen Verbindungen wie CH_4, NH_3, HF resp. denen der homologen Elemente kommen dann ähnliche Anordnungen zu.

Es ist auch leicht einzusehen, dass mit wachsender Elektronenzahl im äussersten Ring die Intensität (Affinität), mit welcher eine positive Kernladung von denselben angezogen wird, wächst, was bei den Halogenen ein Maximum der Affinität zum Wasserstoff und den Alkalien

bewirkt. Auch die Bildung chemisch inaktiver Molekel aus sehr reaktionsfähigen Atomen findet nach dieser Auffassung ihre Erklärung. Die Bildung der äusserst inaktiven Verbindung SF_6 kann man sich so vorstellen, dass jedes der 6 F-Atome eines der 6 Elektronen des S-Atoms (im äussersten Ring) bindet, d. h. seinen eigenen äussersten Ring auf 8 komplettiert und hierdurch völlig inaktiv wird. Es ist dann gleichsam so, als wenn 6 Edelgasatome auf dem äussersten Ring des S-Atoms kreisen würden[1]).

Die Hauptvalenzen der Elemente der 10-gliedrigen Perioden (*K* — *Ni*, *Rb* — *Pd*, *Cs* — *Ce* und *Ta* — *Pt*) sind ebenso wie die der elektropositiven Elemente der 8-gliedrigen Perioden (Alkalien, Erdalkalien, Erdelemente) bedingt durch die Elektronenzahl in ihren äussersten Ringen. Da die Oxydulverbindungen der Elemente des *V*-, *Cr*-, *Mn*-, *Fe*-, *Co*-, *Ni*-Typus die Form MX_2 aufweisen, so müssen wir in ihrem äussersten Ring 2 Elektronen annehmen. Die Abeggsche Regel gilt streng nur für die Vertreter der 8-gliedrigen Perioden. Für die Repräsentanten der 10-gliedrigen Perioden ist die Summe der Haupt- und Nebenvalenzen meist 9 oder 10. So besitzen *Ti* und *Zr* die Hauptvalenz 4, die Kontravalenz 6, *V* und seine Homologen die Hauptvalenz 2 (3), die Kontravalenz 7 (z. B in $K_2[NbOF_5]$ oder $K_2[TaF_7]$),

[1]) Nach Untersuchungen von Debye und Scherer, Physik. Zeitschr. **19**, 474 (1918), besitzt das F-Atom im KF-Kristall tatsächlich um ein Elektron mehr, das K-Atom um eines weniger als im elementaren Zustand.

Cr, *Mo* und *W* die Hauptvalenz 4, die Kontravalenz 6, *Fe*, *Co* und ihre Homologen die Hauptvalenz 3 (4), die Kontravalenz 6. Auf Grund unserer Auffassung ergibt sich auch hier ein klares Bild über die Komplexverbindungen sowie die Wernersche Koordinationszahl. Sind die Anionen oder Kationen an die äussersten Elektronen „gebunden", so sind sie leicht ionisierbar. Bei den (ionisierbaren) höheren Oxydationsstufen (z. B. den Typen MX_5, MX_6) müssen wir annehmen, dass Elektronen des nächstfolgenden Ringes in den äussersten getreten sind. Treten aber Anionen oder Kationen in einen inneren Ring, so sind sie nicht mehr ionisierbar, sie bilden mit dem Metallatome „Komplexe"[1]. So sind bei den Verbindungen vom Typus $Kn[MXm]$ die *K*-Atome an die Elektronen im äussersten Ring „gebunden" zu betrachten, während die Anionen an die Elektronen des nächstfolgenden Ringes angelagert, resp. in diesen „eingelagert", zu denken sind. Da dieser Ring bei den *Fe*- und *Pt*-Metallen 6 Elektronen beherbergt, so wird die Übereinstimmung dieser Zahl mit der Wernerschen Koordinationszahl plausibel erscheinen. Ferner sehen wir gerade bei den zuletzt genannten Elementen, dass sie sich in chemischer Hinsicht sehr ähnlich verhalten müssen, da die Unterschiede in ihren Elektronenanordnungen erst im dritten Ring (von aussen) zum Ausdruck kommen.

Ähnliche Verhältnisse wie bei den *Fe*- und *Pt*-Metallen (Gleichheit der Elektronenzahl im letzten und vorletzten Ring) scheinen nun auch bei den Elementen der seltenen Erden vorzuliegen. Da sie mit Ausnahme des *Cer* in ihrem chemischen Verhalten den 3-wertigen Metallen des Erdtypus gleichen, so dürfen wir in ihrem äussersten Ring 3 „Valenzelektronen" annehmen. Dass diese Elemente, im Gegensatz zu den *Fe*-Metallen, mit welchen sie sonst manche Ähnlichkeit besitzen, keine Komplexverbindungen zu liefern vermögen, scheint durch die Stabilität des vorletzten Ringes, welcher 8 Elektronen enthält, bedingt zu sein.

Bei genannten Elementen muss man daher die Annahme machen dass bei ihnen mit wachsender Kernladung die Zahl der Elektronen in weiter nach innen gelegenen Ringen wächst, ähnlich wie dies bei den *Fe*- und *Pt*-Metallen im dritten (von aussen gerechneten) Ring der Fall ist. Es wurde angenommen, dass vom *Pr* bis *Eu* diese Zunahme im

[1]) Es wäre auch denkbar, dass die Komplexanionen an die noch besetzbaren Stellen der Ringe treten, z. B. in K_2TaF_7, wo die 7 *F*-Atome an die noch 7 besetzbaren Stellen des 8. Ringes treten würden. Der vorletzte Ring der Elemente des *V*-, *Cr*-, *Mn*-, *Fe*-, *Co*- und *Ni*-Typus könnte dann 9 bis 12 Elektronen plus Atome (Ionen) beherbergen.

6. Ring (von innen) stattfindet, was mit der engeren Zusammengehörigkeit der Elemente dieser Gruppe (Ceriterden) im Einklang steht, während von *Gd* bis *Lu* ein Wachsen im 4. Ring (von innen) angenommen wurde, wofür wieder die nähere Zusammengehörigkeit der Terbin- und Yttererden spricht. Da die „charakteristischen" Elektronenringe bei der letztgenannten Gruppe weiter nach dem Innern des Atoms zu liegen kommen, so erscheint es plausibel, dass die seltenen Erdelemente der Yttergruppe untereinander noch grössere Ähnlichkeit als diejenigen der Cergruppe aufweisen werden.

In chemischer Hinsicht scheinen demnach nur die 3 äussersten Elektronenringe zur Geltung zu kommen. Speziell dem 3. Ring von aussen (mit 6—12 Elektronen) scheint nur eine untergeordnete chemische Bedeutung zuzukommen.

Im Gegensatz zur früher angenommenen Möglichkeit des Wechselns der Elektronenzahl in den äusseren Ringen, bleibt diese auf Grund der vorliegenden Anordnung im allgemeinen bei den meisten Elementen konstant. Nur bei gewissen Elementen mit ausgesprochener „Zwitternatur", z. B. *Ga*, *In*, *Tl*; *Ge*, *Sn*, *Pb*, werden wir nicht umhin können, die Ursache des leichten Überganges von der Oxydul- in die Oxydform und umgekehrt, dem Wandern zweier Elektronen vom äussersten auf den nächstfolgenden Ring bzw. umgekehrt, zuzuschreiben. Es ist dann leicht einzusehen, warum *Ga*, *In* und *Tl* in der Oxydulform ihrer Verbindungen zufolge der Elektronenanordnung in den beiden letzten Ringen (... 8, 1) den Typus des *K* resp. den seiner Homologen aufweisen werden. *Pb* wird aus dem gleichen Grunde in seinen Oxydulverbindungen weitgehende Analogie mit den *Ba*-Verbindungen besitzen usw.

Aber nicht nur die chemischen Erscheinungen an den Elementen und ihren Verbindungen finden durch die dargelegte Elektronenanordnung eine befriedigende Erklärung. Auch gewissen physikalischen Verhältnissen wird durch dieselbe Rechnung getragen. So sei hier nur auf den Umstand verwiesen, dass die Unstetigkeiten in der Atomvolumenkurve mit den sprunghaften Änderungen der Ringzahl z. B. beim Übergang vom Typus IV zum Typus V der 10-gliedrigen Perioden, parallel laufen, worauf zuerst St. Meyer[1]) hingewiesen hat. Ferner scheint die Zunahme der Elektronenzahl im 3. Ring (von aussen) auf das Wachsen der Dichten einen erheblichen Einfluss zu haben. Auf die lineare Zunahme der Dichte bei homologen Elementen scheint die Zahl der Ringe bestimmend zu sein. Die Gesamtzahl der Ringe bei den einzelnen Ele-

[1]) Loc. cit. S. 623. Wien. Akad. Ber. Abt. IIa 249, 1915.

menten stimmt mit der Reihe, in welcher diese Elemente im Mendelejeffschen System auftreten, überein. Die scheinbare Anomalie der Dichte des *U* findet ihre Erklärung darin, dass das vorhergehende *W* in den letzten 4 Ringen die Anordnung: 12, 8, 4, 2 zeigt, während *Mo* und *U* die Anordnungen: 6, 8, 4, 2 besitzen; *U* erscheint demnach als direktes Homologe des *Mo*.

Es bleiben noch einige Bemerkungen über die Erklärungen der radioaktiven Vorgänge auf Grund der gedachten Anordnungen der Elektronen zu machen. Nach den Rutherford-Bohrschen Vorstellungen spielen sich genannte Vorgänge im Kern der Atome ab und die Folge davon ist eine mehr oder minder grosse Veränderung des Atombaues. Verf. glaubt nun, durch Annahme weniger katastrophaler Vorgänge in der Konfiguration der äusseren Elektronen, die radioaktiven Vorgänge ebenfalls erklären zu können. Bekanntlich kommen diese in chemischer Hinsicht durch das Fajanssche Verschiebungsgesetz zum Ausdruck.

Der α-Zerfall liesse sich nun auch so vorstellen, dass 2 positive Kernladungen (*He*-Kerne) 2 negative Elektronen des äussersten Elektronenringes mit sich fortreissen[1]). Eine β-Umwandlung tritt hingegen dann ein, wenn ein Kernelektron ausgeschleudert und auf dem äussersten Ring festgehalten wird. Die Kernladung erfährt hierdurch nur eine scheinbare Zunahme um eine positive Einheit. Beim α-Zerfall vermindert sich demnach sowohl die Kernladung als auch die Zahl der Ringelektronen um 2 Einheiten. Bei der β-Strahlung findet bloss eine Verschiebung der Kernelektronen nach den äussersten Ringen hin statt[2]). Dies wäre auch die Erklärung für das Fajanssche Gesetz.

Auf Grund dieser Auffassung erfährt auch die Rutherfordsche Vorstellung eine gewisse Modifikation.

An dem S. 632 wiedergegebenen Schema des Thoriumzerfalls soll der Mechanismus der Desintegration veranschaulicht werden.

Durch α-Strahlung verringert sich sowohl die absolute Zahl der Kernladungen als auch die der Ringelektronen um 2 Einheiten. Erstere sind von der Grösse der halben Atomgewichte, letztere von jener der Moseleyschen O.-Z. Durch β-Strahlung wächst die Moseleysche O.-Z. um eine Einheit auf Kosten der Kernelektronenzahl, während die absolute Kernladungszahl bei allen Gliedern, welche durch β-Umwandlung verknüpft sind, konstant bleibt (z. B. MTh_1, MTh_2, $RdTh$ K.-Z. = 114). Die relative Kernladungszahl (Moseleysche O.-Z. M = absolute Kern-

[1]) Dies entspricht dem Fajansschen Verschiebungsgesetz.

[2]) Die absolute Kernladung [Rutherfordsche O. Z. N s. Physik. Zeitsch. **20**, 213 (1919)] bleibt dagegen konstant.

Tabelle 3.

Schema des Thoriumzerfalls auf Grund des modifizierten Atommodells.

Gruppe des period. Syst.	IVb	Vb	VIb	0	IIa	IIIa	IVa
M (Mosley's O.Z.) R Rutherford'sche O.Z.' $R = M + I \cong \frac{A}{2}$ A .. Atomgewicht K absolute Kernladgs.-zahl $= \frac{A}{2}$ I Isotopenzahl					M Th₁ ← (M) 88 (I) 26 (R) (K) 114	← α — β ↘	Th (M) 90 (I) 26 (R) (K) 116
						M Th₂ (M) 89 (I) 25 (R) (K) 114 β ↘	
	Th B ← (M) 82 (I) 24 (R) (K) 106 β ↘	— α —	— Th A ← α (M) 84 (I) 24 (R) (K) 108	— Th Em ← α (M) 86 (I) 24 (R) (K) 110	— Th X ← α (M) 88 (I) 24 (R) (K) 112	—	→ Rd Th (M) 90 (I) 24 (R) (K) 114
		Th C (M) 83 (I) 23 (R) (K) 106 β ↘					
	Th D ← α (M) 82 (I) 22 (R) (K) 104 β ↘	Th E (Bi) (M) 83 (I) 21 (R) (K) 104	— Th C (M) 84 (I) 22 (R) (K) 106				

Tabelle [1]): $R = \Lambda = K = M + I \cong \frac{A}{2}$, A = Atomgewicht. Diese Beziehung deutet bloss die numerische Gleichheit von N mit $M + I$ an. Physikalisch ist N die absolute Kernladung (K).

ladungszahl N — Kernelektronenzahl I) ist stets gleich der Ringelektronenzahl. Isotope wären demnach als Stoffe zu definieren, welche bei verschiedenen (absoluten) Kernladungszahlen, die gleiche Ringelektronenzahl und Moseleysche O.-Z. besitzen[1]). Da der Kern als der Sitz der Masse, die (äusseren) Elektronenringe als der der chemischen und physikalischeu Eigenschaften angesehen werden, so steht ersterer Umstand mit der Dichten-Massenverschiedenheit, letzterer mit der chemischen Identität der Isotope in völligem Einklang.

Inwieweit die einzelnen Elektronenringe als Ursache für die charakteristischen Röntgenspektren anzusehen sind, kann vorläufig nicht entschieden werden.

Interessant ist, dass sich auf Grund der neuen Anordnungen Zusammenhänge zwischen dem Auftreten der einzelnen Serien mit der Ausbildung gewisser Ringe ergeben. So erscheint mit der Bildung des 2. Ringes von innen (mit 8 Elektronen) beim *Na* die *K*-Serie, während mit der Ausbildung des 12-Elektronenringes (3. Ring von innen) beim *Zn* die *L*-Serie ins Leben tritt. Bei den schwersten Atomen, von Gold

[1]) Die Kernelektronenzahlen (Isotopenzahlen) zweier aufeinander folgender Isotope (z. B. *Th* und *RdTh*) unterscheiden sich wie ihre (absoluten) Kernladungszahlen (N) um 2 Einheiten; ganz allgemein unterscheiden sich demnach Isotope durch ihre Kernelektronenzahlen, welche als die Grundbedingung für die Isotopenbildung anzusehen sind und deshalb vom Verf. Isotopenzahlen genannt wurden.

angefangen, erscheint noch eine *M*-Serie. Diese wäre auf die Bildung des 14-Elektronenringes, welcher nach obiger Hypothese bereits beim Tantal erscheinen würde (siehe Tab. 2), zurückzuführen[1]. Für die Entstehung der gewöhnlichen Spektren scheinen (wie für die übrigen physikalisch-chemischen Erscheinungen) hauptsächlich die 2 (oder 3) äussersten Elektronenringe in Frage zu kommen.

Die vorliegende Hypothese, welche sich vor allem auf das periodische System der Elemente stützt, aber auch eine Anzahl anderer physikalischer und chemischer Tatsachen berücksichtigt, weist noch manche Willkürlichkeiten auf, doch hofft der Verf. mit ihrer Hilfe eine Reihe von Erscheinungen der verschiedensten Art von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus erklärt zu haben.

---

[1]) L. Graetz, Die Atomtheorie in ihrer neuesten Entwicklung, Stuttgart 1918.

Bücherschau.

Die chemische Industrie Frankreichs. Eine industriewirtschaftliche Studie über den Stand der chemischen Wissenschaft und Industrie in Frankreich. Bearbeitet von Dr. phil. V. Karl Löffl. Mit 15 Kurven. Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von Prof. Dr. W. Herz, Breslau. Band XXIV. IV + 311 Seiten. Stuttgart 1917. Verlag von Ferdinand Enke. Preis geh. M. 10.—.

Dies ist eine in vieler Beziehung interessante und lehrreiche Schrift. deren Autor sich offenbar in der Welt ausgiebig umgesehen hat und über das Erfahrene mit frischem Geist und weitem Blick Auskunft erteilt. Auch gehört er zu den in Deutschland bereits recht selten gewordenen Autoren, die etwas zu sagen haben, ohne schon bis zur Erschöpfung literarisch in Anspruch genommen zu sein. So kommt es, dass er das mit dem unmittelbar zum Thema gehörigen allerlei allgemeinen Bemerkungen von zum Teil recht weitreichender Beschaffenheit in den Bericht eingestreut werden. Insbesondere wird die allgemeine Frage nach der wissenschaftlich-industriellen Entwicklung des Landes als ein Problem der Völkerpsychologie aufgefasst und behandelt, was zweifellos eine sachgemässere Darstellung ermöglicht als die gewöhnliche stillschweigende Voraussetzung von der allgemeinen Gleichheit der Menschennatur, wobei diese wichtigen psychologischen Faktoren völlig unberücksichtigt bleiben. Es ist deshalb bei dieser Schrift weniger als bei vielen anderen möglich, in einen Bericht das Wesentliche zusammenzufassen. Der interessierte Leser wird sich um so mehr auf das Original verweisen lassen, als dieses mit einer Fülle von Zahlenmaterial ausgestattet ist, welches sich ohnedies der Berichterstattung entzieht und nur im Werke selbst für den jedesmaligen Gebrauch bereit gehalten werden kann.

Was nun die Einzelheiten betrifft, so ist zunächst Seite 5 zu erwähnen, wo die beiden wesentlichen Faktoren, der natürliche Faktor und der sozialpolitische Faktor als massgebend für den Leistungserfolg dargelegt werden. Der Verfasser summiert diese beiden Faktoren in der Form: $N + S$-Faktor ergeben den Leistungserfolg.

Er hat sich aber nicht vergegenwärtigt, dass es im allgemeinen zwei Funktionsarten gibt, in denen die Teilstücke für eine Gesamtwirkung zusammentreten. Nämlich die Form der Summe und die Form des Produktes. Man kann die beiden Fälle leicht dadurch unterscheiden, dass im ersten Falle das Ergebnis einen endlichen Wert behält, wenn auch der eine Summand gleich Null wird, während im zweiten Fall das Ergebnis jedesmal Null wird, wenn einer der Faktoren diesen Grenzwert annimmt. Da in dem vorliegenden Falle beim Nullwert sowohl des natürlichen, wie des sozialpolitischen Faktors auch die Leistung gleich Null wird, so ist die zugehörige Gleichung nicht wie geschehen als Summe, sondern als Produkt zu formulieren.

Die eben angestellte Betrachtung hat ganz allgemeinen Charakter und ist grundlegend für viele organisatorischen Überlegungen.

Seite 45 sieht sich der Verfasser zu einer Abschweifung über die Beschaffen-

heit der Sammelwerke und ihre bisherige irrationale Anordnung in Gestalt von grossen zusammenhängenden Massen veranlasst. Wie die Leser der Bücherschau erkennen werden, handelt es sich um ein Problem, das an dieser Stelle wiederholt berührt worden ist. Auch die vom Verfasser angegebene Lösung der Kartothek ist, wenn auch in etwas zu enger Form, aber doch dem Prinzip nach tatsächlich die organisatorische Lösung der vorliegenden Aufgabe. Deren technischer Grundgedanke beruht in der Auflösung des Gesamtwerkes in seinen Elementen, die individuell gehandhabt, erneuert, verbessert werden können, falls eben die Voraussetzung ihrer genügenden Vereinzelung durchgeführt ist. Hierfür ist aber wiederum die Voraussetzung die Durchführung des Weltformates.

So wäre noch mancherlei zu erwähnen, doch wird der interessierte Leser diese Dinge lieber im Original ausfindig machen und sich vom Verfasser vortragen lassen.

So seien denn schliesslich noch einige Druck- oder Schreibfehler bemerkt. Seite 160 oben ist der Name der russischen Fabrik Tentelef und nicht Teutelef zu lesen. Ebenso S. 269 unten Salianski statt Sabiansky und Belouga statt Belonga. Seite 180 besteht eine grosse Verwirrung bezüglich der Firma Kahlbaum in Berlin. Als Gründer derselben wird der Baseler Professor W. Kahlbaum bezeichnet, welcher tatsächlich ein Erbe der Firma war und persönlich, soviel bekannt, nur geringe Beziehungen zur Fabrik aufrecht erhielt. Diese Weltfirma entstand vielmehr in Berlin aus einer Spiritusdestillation unter dem Einflusse des Hofmannschen Kreises, insbesondere des hervorragenden Organisators Bannow. *W. O.*

Englands Handelskrieg und die Chemische Industrie von Prof. Dr. A. Hesse und Prof. Dr. H. Grossmann. Zwei Bände. Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von Prof. Dr. W. Herz, Breslau. Band XXII. 304 Seiten. Preis geh. M. 12.— und Neue Folge: England, Frankreich, Amerika. 344 Seiten. Stuttgart. Verlag von Ferdinand Enke. Preis geh. M. 11.—.

Die Entdeckung, welche die Welt unserer Feinde beim Beginne des gegenwärtigen Weltkrieges machte, nämlich, dass sie in bezug auf chemische Industrie in ganz ungeahnter Weise von Deutschland abhängig war, hat zu einer grossen Anzahl zunächst von Äusserungen und hernach auch von Bemühungen geführt, an Stelle dieser Abhängigkeit für jetzt und vor allen Dingen für später eine Selbständigkeit und womöglich Überlegenheit zu setzen. Seitens der Schriftleitung der „Chemischen Industrie" wurden die wichtigsten Äusserungen aus dem gegnerischen Lager übersetzt und gesammelt, um sie der deutschen Technik und Wissenschaft zugänglich zu machen, deren bisherige Weltstellung durch die Gegnerschaft natürlich auf das schärfste bedroht ist. Somit ist das Interesse an diesen beiden Bänden wesentlich ein wirtschaftliches, und es hätte deshalb kein Anlass bestanden, über sie an dieser Stelle zu berichten, wenn nicht unter den mitgeteilten Äusserungen sich sehr zahlreiche auch auf Fragen des Unterrichts und der Methodik bezögen, deren Beleuchtung in kritischer Stunde auch für uns von Nutzen sein könnte. Sei es auch nur, um uns auf dem bisherigen Wege zu bestärken und uns zu veranlassen, gegen unwissenschaftliche Tendenzen, welche von den Vertretern veralteter Methoden und Prinzipien in Deutschland gegenwärtig besonders rege geltend gemacht werden, weil diese das Gefühl haben, dass das Ende ihrer bisherigen Vorherrschaft herannaht, nachdrücklichst Stellung zu nehmen.

Im einzelnen ist es natürlich, dass bei solcher Gelegenheit sehr viel, um es kurz zu sagen, ungewaschenes Zeug zutage gefördert wird, welches nicht zur Wissenschaft, sondern zur geistigen Pathologie der betreffenden Autoren Beiträge liefert. Auch ist es natürlich, dass bei einer derartigen eiligen Arbeit mancherlei Übersehen und Nachlässigkeit unterläuft. So wird man im zweiten Bande S. 139 mit Erstaunen von einem Verfahren zum Mahlen grosser Glasstücke lesen, das zur Erzeugung von Akkumulatorkästen verwendet wird. Hier ist offenbar das französische Wort mouler, welches Formen bedeutet, irrtümlich mit Mahlen übersetzt worden. Ebenso tritt S. 289 neben einem Arbeiter unerwarteterweise ein Buchhändler auf, wo offenbar ein Buchhalter gemeint ist. *W. O.*

Das periodische System der chemischen Elemente von Prof. Dr. Curt Schmidt. Mit 32 Abbildungen und Tabellen. VII + 143 Seiten. Leipzig 1917. Verlag von Johann Ambrosius Barth. Preis geh. M. 6.—, geb. M. 7.50.

Der Verfasser gibt eine lebendig geschriebene Darstellung des fraglichen Problems, die für das Verständnis weiterer Kreise berechnet ist, für die also der Leserkreis der Zeitschrift nicht in erster Linie in Betracht kommt. Doch wird, da die Angelegenheit bis in die neueste Zeit fortgeführt worden ist, die vorliegende Zusammenstellung auch vielen Lesern nützlich sein, denen es schwer fällt, die sehr ausgedehnte und zerstreute Literatur über den Gegenstand zu verfolgen.

Etwas peinlich berührt fühlt sich der Leser dieser Schrift durch die ganz ausgeprägte Neigung des Verfassers, nichtdeutschen Autoren unbedingt und regelmässig den Vortritt vor den deutschen zu gewähren. Charakteristisch hierfür ist beispielsweise die Behandlung der Grundlegung des periodischen Systems durch Lothar Meyer und Dimitri Mendelejeff. Es wird der Prioritätsstreit zwischen beiden angeführt und sachgemäss festgestellt, dass beide die Entdeckung nicht nur unabhängig gemacht haben, sondern dass Lothar Meyer auch zeitlich den Vorsprung hat. Trotzdem verschwindet der Name des deutschen Forschers nach dieser Feststellung vollständig aus dem Text und es ist ausschliesslich von Mendelejeff die Rede, dessen Manen auch das Buch gewidmet ist.

Hier macht sich wieder einmal die Überschätzung alles ausländischen Wesens, dieses Grundübel der Deutschen, unerwünscht geltend. Denn Mendelejeff war seinem deutschen Mitbewerber geistig keineswegs so überlegen, wie das von interessierter Seite häufig dargestellt worden ist. Er gehörte zu den ausgeprägtesten Romantikern und hat neben einigen ausgezeichneten Ideen sehr viel, ja vorwiegend Unhaltbares produziert, wovon u. a. seine unbrauchbare Äthertheorie auch in die vorliegende Schrift übergegangen ist. Insbesondere hat er sich unfähig gezeigt, die neuere Entwicklung der chemischen Wissenschaft mit Verständnis aufzunehmen, wovon seine auch in das Deutsche übersetzten „Prinzipien der Chemie" auf vielen Seiten unwidersprechliches Zeugnis abgeben.

Als weiteres charakteristisches Beispiel mag die Behandlung dienen, welche J. B. Richter in der Schrift erfährt. Eine sachgemässe Geschichte des periodischen Systems muss mit Richter beginnen. Denn bei diesem findet sich ausser dem Grundgedanken der Reihenordnung nach der Grösse des Verbindungsgewichtes mit aller Klarheit der später in Mendelejeffs Händen so berühmt gewordene Gedanke ausgesprochen, die bei der Reihenordnung fehlenden Glieder als noch unbekannte Elemente aufzufassen und demgemäss ihre Existenz und allgemeine Beschaffenheit

aus den bekannten vorauszusagen. Statt dessen muss sich Richter hier mit einer vorübergehenden Erwähnung in einer Anmerkung begnügen und es wird zu seinen Spekulationen bemerkt, dass sie von den Zeitgenossen abgelehnt wurden und auf die weitere Forschung keinen Einfluss ausübten. Dasselbe gilt bekanntlich für alle anderen Autoren auf diesem Gebiet bis zu dem Auftreten von Lothar Meyer und Mendelejeff, wo endlich sich die allgemeine Aufmerksamkeit der Angelegenheit zugewendet hat.

So wenig in der Wissenschaft der enge Nationalismus Platz haben darf, so wenig darf die Betätigung einer entgegengesetzten Gesinnung, welche nach Bismarcks Kennzeichnung geographisch auf Deutschland beschränkt geblieben ist, unwidersprochen hingenommen werden. *W. O.*

Piezochemie kondensierter Systeme von Dr. Ernst Cohen, Prof. a. d. Reichsuniversität in Utrecht, und Dr. W. Schut, Abteilungsvorsteher am Reichsseruminstitut zu Rotterdam. IX + 449 Seiten mit 183 Tabellen und 52 Figuren im Text. — Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft m. b. H. 1919. Preis geb. M. 47.—.

Wie die Verfasser gleich im Vorwort betonen, soll das Werk nicht als Lehrbuch, sondern als Nachschlagebuch dienen. Es dürfte auch wohl noch nicht an der Zeit sein, ein spezielles Lehrbuch des Verhaltens kondensierter Stoffe bei hohen Drucken zu verfassen, da überall erst Anfänge zu systematischer Bearbeitung vorliegen und selbst die theoretischen Ansätzen zurzeit am leichtesten zugänglichen Probleme, die der Phasenlehre und anderen Gebieten der Thermodynamik zugehören, noch vereinzelt stehen, so dass der systematische Zusammenhang der Tatsachen, den aufzudecken ein Lehrbuch in erster Linie dienen soll, hier noch nicht erkennbar werden kann. Da aber vorläufig noch der zusammenfassende theoretische Gedanke fehlt, so ist es sehr erfreulich, dass man nun wenigstens das schon recht umfangreiche Tatsachenmaterial einwandfrei und übersichtlich geordnet zur Hand haben kann, zumal, wie die Verfasser mit Recht betonen, die in Betracht kommenden Tabellenwerke bezüglich dieses Themas sehr unzulänglich sind.

Dass nun das Tatsachenmaterial in diesem Buche vollständig zusammengefasst sei, darf man wohl behaupten, der Berichterstatter wenigstens ist nicht in der Lage, irgendeine nichtberücksichtigte Arbeit zu nennen. Sachgemäss und kritisch sind die Bearbeiter gleichfalls zu Werke gegangen; auch die experimentelle Methodik kommt im wesentlichen zu ihrem Rechte, und auf Grund der vielen im Cohenschen Laboratorium gesammelten Erfahrungen ist es den Verfassern auch möglich, kritisch auf Vorzüge und Nachteile verschiedener Anordnungen hinzuweisen.

Die Stoffanordnung bringt zuerst die Arbeitsmethoden der Herstellung und Messung hoher Drucke und die Definition der Kompressibilität, sodann die Wirkungen des Druckes auf Ausdehnungskoeffizienten, Oberflächenspannung, Dichtemaximum des Wassers, Schmelz- und Umwandlungspunkte, auf Fliessen, Viskosität, elektrische Leitfähigkeit, Überführungszahl, Thermoelektrizität, elektromotorische Kraft galvanischer Ketten, Löslichkeit, Reaktionsgeschwindigkeit, Diffusion, Refraktion und optische Drehung. Wie man sieht, wird die ganze physikalische Chemie hochgepresster kondensierter Stoffe, soweit Material vorliegt, behandelt. Ausführliche Register beschliessen das nützliche Werk, das — von ganz seltenen Ausnahmen abgesehen — in vollkommen einwandfreiem Deutsch geschrieben und

sehr gut ausgestattet ist. Tatsachenmaterial, welches nach Abschliessung des Manuskriptes im Jahre 1914 neu zugewachsen ist, haben die Verfasser nachtragsweise berücksichtigt. *C. D.*

Elektrochemisches Praktikum von Dr. Erich Müller, o. Prof. an der Techn. Hochschule Dresden. Mit einem Begleitwort von Dr. Fritz Förster, Geh. Hofrat, o. Prof. an der Techn. Hochschule Dresden. Zweite Auflage. 240 Seiten mit 75 Abbildungen und 31 Schaltungsskizzen. Dresden und Leipzig. Verlag von Theodor Steinkopff, 1919. — Preis geb. M. 13.—.

Es handelt sich hier um eine sehr ausführliche Anleitung für den Studierenden, die in langjähriger Unterrichtspraxis im Dresdener Laboratorium durch Fritz Förster und seinen früheren Mitarbeiter und späteren Amtsnachfolger E. Müller entwickelt worden ist. Das Vertrauen, welches man hiernach dem Buch von vornherein zu schenken geneigt sein wird, erweist sich auch als gerechtfertigt, da die klare und jeden Nebenumstand des einzelnen Versuches berücksichtigende Darstellung dem Lernenden jede Aufgabe ausserordentlich erleichtert und ihm auch ermöglicht, die theoretischen Beziehungen rasch zu begreifen und im Gedächtnis zu behalten.

Nach einer kurzen allgemeinen Beschreibung der Erfordernisse für Anlage und Ausstattung eines elektrochemischen Laboratoriums werden die allgemeinen theoretischen Grundlagen der Elektrolyse behandelt, Ohms Gesetz, Leitfähigkeit, Elektromotorische Kraft und Polarisation usw.; dann folgt der Hauptteil, die Beschreibung elektroanalytischer und elektropräparativer Versuche, dabei auch Galvanostegie. In der vorliegenden zweiten Auflage ist noch ein kurzer Abschnitt über Leclanché-Elemente für Taschenbatterien hinzugekommen, der vielleicht bei einer Neubearbeitung noch etwas erweitert werden sollte, da diese Elemente nun einmal trotz ihrer Mängel eine grosse praktische Bedeutung haben.

Da eine Neuauflage vermutlich in nicht ferner Zeit erforderlich werden wird, so sei hier im Interesse des Buches auf einige kleine Mängel hingewiesen, die leicht abzustellen sind.

Seite 18 ist die veraltete Vorschrift für Herstellung des Normalelementes gegeben, dieses soll nur grobe Kristalle von Cadmiumsulfat enthalten, keine feinen, da es sonst über kurz oder lang unbrauchbar wird.

Die „wochenlange Haltbarkeit" des „elektrolytischen Stromschlüssels" (S. 19) erscheint als ein etwas zweifelhafter Vorteil. Benutzt man ihn — und der Anfänger wird das sicher tun — für verschiedene Elemente, so kann das Diffusionspotential infolge der entstandenen Verunreinigungen in bedenklicher Weise gefälscht werden.

Seite 28 sollte die veraltete Form des Kapillarelektrometers durch die viel bessere geschlossene ersetzt werden.

Die Selbstanfertigung von Widerstandskästen (S. 32) ist heutzutage wohl nicht mehr praktisch, da ja ausdrücklich davon abgesehen wird, sie als Übungsaufgabe auszuführen; die Beschreibung könnte wohl wegfallen.

Seite 56 ist der Grenzwert $\Lambda_0 = 356$ in Siemenseinheiten gegeben, während die Aichung auf reziproke Ohm bezogen ist.

Seite 144 hat der Setzer aus „Provenienz" „Convenienz" gemacht.

Seite 138 ist das auf Fig. 47 begründete Verhältnis versehentlich mit $x:y$ angegeben worden; es muss wohl heissen $x:(x+y)$.

Verbesserungsbedürftig ist jedenfalls der Zeichen- und Formelsatz. Es geht nicht an, dass ein Zeichen in ganz kleiner Schrift gesetzt und mit einem dreimal so hohen Index versehen wird, wie das durchgehends geschieht, und dass bei manchen Formeln die Zeichen — z. B. Bruchstrich und Gleichheitszeichen — in ganz falsche Lage zueinander kommen. Das sieht nicht nur schlecht aus, sondern kann auch zu Irrtümern führen.

Dieser wahrscheinlich durch die jetzigen technischen Schwierigkeiten verschuldete Mangel wird wohl von dem Herrn Verfasser selbst empfunden und bei der Neuauflage beseitigt werden. Erwähnt musste er hier werden, da bei einem sachlich guten Buche ein solcher Mangel der Ausstattung doppelt unangenehm auffällt. *C. D.*

Die flüssigen Brennstoffe, ihre Gewinnung, Eigenschaften und Untersuchung von Dr. L. Schmitz. 2. Auflage. 169 Seiten und 156 Textabbildungen. Verlag von Julius Springer, Berlin 1919. Preis geb. M. 10.—.

Der Verfasser behandelt in den ersten sechs Kapiteln die wichtigsten flüssigen Brennstoffe Erdöl, Steinkohlenteer, Braunkohlenteer, Spiritus, pflanzliche und tierische Fette in bezug auf Zusammensetzung, Gewinnung, Eigenschaften und Verwendung und gibt zahlreiche statistische Angaben über die Produktion. Im 6. Kapitel werden die üblichen Untersuchungsmethoden kurz behandelt: Probenahme, spez. Gewicht, Entflammungspunkt, Viskosität, Erstarrungspunkt, Siedeanalyse, Wassergehalt, Schmutzgehalt, Elementaranalyse, Heizwert, Schwefelgehalt, Naphtalingehalt, Asphaltbestimmung. Ein Anhalt bringt die Lieferungsbedingungen der Vereinigten Staaten für den Kauf von Heizöl und Anleitungen zur Probenahme von Öl, ferner die deutschen Zollvorschriften und die preussische Polizeiverordnung betr. den Verkehr mit Mineralöl vom 7. II. 1903 in der durch die Polizeiverordnung vom 6. April 1906 abgeänderten Fassung. *V. Falcke.*

Untersuchung der Kohlenwasserstoffe und Fette sowie der ihnen verwandten Stoffe. Von Prof. Dr. D. Holde. Fünfte, vermehrte und verbesserte Auflage, bearbeitet unter Mitwirkung von Dr. G. Meyerheim. 774 Seiten mit 136 Figuren. Berlin, J. Springer, 1918. Preis geb. M. 36.—.

Die Neuauflage des Holdeschen Buches hat wie viele andere wichtige Werke durch den Krieg eine starke Verzögerung erfahren, und auch sein Inhalt ist durch die Kriegsvorschriften, die manche Veröffentlichung verhinderten, stellenweise leider beschränkt worden. Dass das Buch trotz dieser Schwierigkeiten noch im vorigen Jahre hat erscheinen können, ist jedenfalls höchst erfreulich, denn es bietet ungewöhnlich viel. Man erkennt auf jeder Seite die vorzügliche Durcharbeitung des Stoffes, die eine gedrängte und doch äusserst klare Darstellung ermöglicht und auch bezüglich der mitgeteilten Tatsachen und Tabellen die bekannten grossen Bücher weitgehend — natürlich nicht völlig — entbehrlich macht.

Eine beträchtliche Anzahl neuer Abschnitte ist hinzugekommen, wie elektrische Leitfähigkeit, Graphitschmiermittel, Kunstharze, andere sind stark umgearbeitet.

Die theoretischen und technologischen Abschnitte im Interesse der Raumersparnis zu kürzen, hat der Verfasser, wie er in der Vorrede ausdrücklich hervorhebt, sich nicht entschliessen können. Man kann diesem Entschlusse nur beistimmen und hoffen, dass er bei späteren Auflagen beibehalten wird, obwohl dann sich solche Erwägungen verstärkt aufdrängen werden. Denn es wird sich bald fragen, ob das Werk, wie es zu hoffen wäre, in seiner Einheitlichkeit bestehen bleiben kann oder in einzelne Bände zerfallen muss, und damit der Weg der Entwicklung zum grossen Handbuche beschritten wird. Die Keime dieser Entwicklung sind schon hier zu spüren, insofern als der Herr Verfasser sich veranlasst gesehen hat, für mehrere Einzelteile die Mitarbeit bewährter Spezialisten in Anspruch zu nehmen. Ein solches Verfahren hat von jeher einen inneren Grund gehabt. *C. D.*

Grundriss der Chemie für den Unterricht an höheren Lehranstalten. Von Dr. Fr. Rüdorff. Ausgabe B. Bearbeitung von A. Krause. Siebzehnte Auflage. 300 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und einer Spektraltafel. Berlin 1919. Verlag von W. Müller. Preis geb. M. 5.50.

Der alte Rüdorffsche Grundriss ist nach seiner Modernisierung durch Robert Lüpke durch die Hände verschiedener Bearbeiter gegangen, die alle bemüht gewesen sind, in jeder neuen Auflage den inzwischen neu gewonnenen Erkenntnissen Rechnung zu tragen. Das Buch ist demzufolge inhaltlich immer auf der Höhe der Zeit geblieben, und bei Durchsicht der jetzigen Ausgabe findet man auch alle neuen Fortschritte berücksichtigt, z. B. die Isotopielehre und Habers Ammoniaksynthese. Gegen die tatsächlichen Angaben ist, abgesehen davon, dass Priestley als erster Entdecker des Sauerstoffes genannt wird, nichts einzuwenden, sie werden korrekt und verständlich vorgetragen; auch die Figuren sind instruktiv, stellenweise im Druck allerdings etwas kriegsmässig geraten, was in Anbetracht des für jetzt verhältnismässig niedrigen Preises keinen Vorwurf bedeuten kann. Figuren wie Nr. 23 freilich, die Kork und Kautschuk in Berührung mit Chlor zeigen, sollten vermieden werden, ebenso der Versuch mit Knallgas S. 20, der etwas gefährlich aussieht.

Wenn aber das Werk im einzelnen gelobt werden muss, so möchte der Referent andererseits doch betonen, dass er gegen die Gesamtdisposition gewisse Bedenken hat. Schon der „Anhang" zum anorganischen Teile umfasst etwas heteronome Themen: Massanalysen, Sprengstoffe, Glas, Tonwaren, Leuchtgas, photochemische Vorgänge. Sollte es nicht zweckmässig sein, diese Einzelthemen in die anderen Kapitel hineinzuarbeiten?

Es handelt sich doch nun einmal um ein Schulbuch und nicht um eine Monographiesammlung für ältere Studenten oder selbständige Forscher. Eben darum erscheint auch die Voranstellung des Abschnittes „Allgemeines" nicht als zweckmässig. Denn dem Anfänger, dem noch alle Kenntnisse fehlen, müssen diese phänomenologisch beigebracht werden, und ehe er gesehen hat, was Kalium und Blei, Chlor und Wasserstoff sind und wie sie sich verhalten, soll man ihm nicht von Affinität, multiplen Proportionen und Molekulartheorie sprechen. *C. D.*
